

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства
та природокористування

М. В. Яцков, Н. М. Буденкова, О. І. Мисіна

ОСНОВИ ХІМІЇ

Навчальний посібник

Для студентів НУВГП за спеціальністю 184 «Гірництво» та
студентів Технічного коледжу НУВГП за спеціальностями
161 «Хімічні технології та інженерія», 133 «Галузеве
машинобудування»,
192 «Будівництво та цивільна інженерія»

Рівне – 2019

УДК 54:577.1

Я92

Рецензенти:

Аксiментьсва О. І., доктор хiмiчних наук, професор, професор кафедри фiзичної та колоїдної хiмiї Львiвського національного унiверситету iменi Iвана Франка;

Маланчук З. Р., заслужений дiяч науки i технiки України, доктор технiчних наук, професор, член-кореспондент Академiї Мiжнародної академiї авторiв наукових вiдкриттiв i винаходiв, професор НУВГП;

Мартинюк Г. В., кандидат хiмiчних наук, доцент кафедри екологiї, географiї та туризму Рiвненського Державного Гуманiтарного Унiверситету.

*Рекомендовано Вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування.
Протокол № 2 від 15 березня 2019 р.*

Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І.

Я92 Основи хiмiї : навч. посiб. – Рiвне : НУВГП, 2019. – 182 с.

ISBN 978-966-327-430-0

Дана розробка представляє собою оригінальний навчальний посiбник для студентiв за спецiальнiстю «Гiрництво» та студентiв коледжiв за спецiальностями «Хiмiчні технологiї та iнженерiя», «Галузеве машинобудування», «Будiвництво та цивiльна iнженерiя». В ньому на сучасному рiвнi коротко розглянутi основнi поняття та закони хiмiї, будова атома, перiодичний закон та перiодична система елементiв, хiмiчний зв'язок, будова, властивостi та класифiкацiя речовин, основнi закономірностi перебiгу хiмiчних реакцiй, загальна характеристика, склад та властивостi розчинiв електролiтiв та неелектролiтiв.

УДК 54:577.1

ISBN 978-966-327-430-0

© М. В. Яцков, Н. М. Буденкова,
О. І. Мисіна, 2019

© Національний університет,
водного господарства та
природокористування, 2019

З М І С Т

Стор.

Передмова	4
Тема 1. Основні поняття та закони хімії.....	6
Тема 2. Найважливіші класи неорганічних сполук.....	21
Тема 3. Будова атома та систематика хімічних елементів.....	31
Тема 4. Хімічний зв'язок та будова речовини.....	48
Тема 5. Загальні закономірності хімічних реакцій.....	65
Тема 6. Дисперсні системи. розчини неелектролітів.....	86
Тема 7. Розчини електролітів.....	97
Тема 8. Гетерогенні дисперсні системи.....	118
Тема 9. Окисно-відновні реакції.....	130
Тема 10. Електрохімічні процеси.....	138
Тема 11. Властивості води.....	166
Література	176
Додатки	178

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник «Основи хімії» призначений для студентів за спеціальностями «Гірництво» денної та заочної форм навчання та студентів коледжів за спеціальностями «Хімічні технології та інженерія», «Галузеве машинобудування», «Будівництво та цивільна інженерія».

Головною метою навчальної дисципліни «Основи хімії» є ознайомлення студентів з основними положеннями і закономірностями хімічної картини світу та формування на цій основі наукового світогляду з проблем базових технологій, раціонального природокористування, охорони навколишнього середовища.

Основними завданнями навчальної дисципліни є підготовка студентів до ефективного засвоєння спеціальних дисциплін згідно з навчальним планом, обґрунтування значення хімічної науки і технології в розв'язанні практичних завдань.

Основні знання, яких набувають студенти при вивченні дисципліни: будова атомів, типи хімічних зв'язків у молекулах речовин, залежність властивостей речовин від їх будови і типу хімічних зв'язків між складовими структурними елементами; найважливіші класи неорганічних сполук та генетичний зв'язок між ними; основні закономірності перебігу хімічних реакцій; склад, класифікація та властивості дисперсних систем; розчини, способи вираження складу розчинів; електроліти та неелектроліти; вода як розчинник гірничих порід, склад та властивості природних вод; окисно-відновні процеси та основи електрохімії (хімічні джерела електричної енергії, електроліз, корозія та методи захисту від неї).

В результаті вивчення дисципліни студенти повинні:

- **знати:** систематичну номенклатуру основних класів неорганічних сполук; записувати хімічні та термохімічні рівняння реакцій і виконувати стехіометричні та термодинамічні розрахунки на їх основі; виконувати розрахунки, пов'язані з приготуванням розчинів заданої концентрації, визначенням їх водневого показника; кількісно оцінювати основні параметри електрохімічних систем; розчинники гірничих порід;

● **вміти:** оволодіти навичками експериментальної роботи в хімічній лабораторії, користуватись хімічною лабораторною технікою та хімічним посудом, фіксувати та пояснювати спостереження і результати експериментальних досліджень, виконувати розрахунки на їх основі, навчитись узагальнювати результати дослідів у вигляді висновків, заключень.

Навчальна дисципліна «Основи хімії» пов'язана з іншими дисциплінами, такими як: «Фізика», «Фізико-хімічна геотехнологія», «Фізична хімія».

Теоретичний матеріал у посібнику викладений у доступній формі, лаконічно та у логічній послідовності. Посібник розроблено на основі сучасної хімічної літератури, ілюстровано схемами, таблицями, рисунками, діаграмами, рівняннями реакцій. До кожної теми посібника подані питання для самоконтролю знань.

Навчальний посібник може бути корисним для студентів природничих та інженерно-технічних спеціальностей, студентам – механікам, екологам, геологам.

ТЕМА 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

Хімія – це наука, яка вивчає склад, будову, властивості речовин, їх перетворення і явища, що супроводжують ці перетворення.

Основний зміст атомно-молекулярного вчення

Уявлення про те, що речовина складається з дуже маленьких частинок – атомна гіпотеза, виникло ще в стародавній Греції (Левкіпп та Демокріт, V-IV ст. до н.е.). Однак виникнення науково обґрунтованого атомно-молекулярного вчення стало можливим лише в XVIII-XIX сторіччях завдяки введенню у хімію Дальтоном кількісних методів дослідження.

В 1741 р. в одній з своїх перших наукових робіт «Елементи математичної хімії» М. Ломоносов сформулював найважливіші положення створеної ним так званої корпускулярної теорії будови речовин. Згідно з уявленнями М. Ломоносова всі речовини складаються з найдрібніших «нечутливих» частинок – «елементів», що відповідають атомам в сучасному розумінні і крупніших – «корпускул», які відповідають в сучасному розумінні молекулам. Кожна корпускула має такий самий склад, як і вся речовина. Корпускули однорідні, якщо складаються з однакового числа тих самих елементів, сполучених однаковим способом. Всі зміни речовин зумовлені рухом корпускул.

Отже, в основі атомно-молекулярного вчення лежить принцип дискретності (переривчастої будови) речовини: кожна речовина складається з дуже маленьких частинок. Різниця між речовинами зумовлена різницею між такими частинками. Найменшими частинками, з яких складаються речовини, можуть бути атоми, молекули, йони, які безперервно рухаються.

Тепер на атомно-молекулярному вченні ґрунтуються всі наші уявлення про будову і властивості речовин, а також про природу фізичних і хімічних явищ.

Хімічний елемент, атом, молекула, проста і складна речовина

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра і певною сукупністю властивостей.

Він є складовою частиною речовин. Під час хімічних реакцій хімічні елементи зберігаються і переходять від одних речовин до інших. Носієм властивостей хімічного елемента є атом.

Атом – найменша частинка елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

Атоми відрізняються масою, розмірами та іншими властивостями. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м, маса – величина порядку 10^{-27} - 10^{-25} кг. Хімічні властивості атомів визначаються їх будовою. Атом – складна система, яка побудована з елементарних частинок – протонів, нейтронів, електронів.

Молекула – найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості.

Маса окремої молекули надто мала величина. Так, маса молекули води дорівнює $2,895 \cdot 10^{-26}$ кг.

Проста і складна речовина

При сполученні атомів одного і того ж елемента утворюються прості речовини (H_2, N_2, S), різних елементів – складні ($NaCl, HNO_3$).

Деякі хімічні елементи у вільному стані існують у вигляді декількох простих речовин. Це явище називають **алотропією**, а прості речовини, утворені одним і тим самим елементом, називають **алотропічними видозмінами** (білий і червоний фосфор, алмаз і графіт, кисень і озон). Явище алотропії зумовлене в одних випадках тим, що молекули різних алотропічних видозмін складаються з різного числа атомів (O_2 – кисень, O_3 – озон), а в інших – різною будовою кристалів (алмаз і графіт).

Відносні атомна і молекулярна маси

Маси атомів і молекул дуже малі величини. В хімії, як і в інших природничих науках, використовують не абсолютні значення мас атомів і молекул, а відносні атомну і молекулярну маси або просто атомну і молекулярну маси.

В 1961 році прийнята єдина шкала відносних атомних мас, в основу якої покладена 1/12 частка маси атома ізотопу Карбону ^{12}C , названа атомною одиницею маси (а.о.м.). **Атомна одиниця маси** – позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас. Маса атома ізотопу Карбону ^{12}C , що дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг, прийнята за 12 а.о.м. Звідси

$$1 \text{ а.о.м.} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad \text{або} \\ 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

Відносна атомна маса елемента – це безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотопічного складу елемента до 1/12 маси атома ізотопу Карбону ^{12}C . Вона позначається символом Ar , де індекс r – перша буква англійського слова «relative» – відносний:

$$Ar = \frac{m_a}{1/12 m_a(^{12}\text{C})} = \frac{m_a}{1 \text{ а.о.м.}} = \frac{m_a}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}},$$

де m_a – маса атома.

$$\text{Наприклад, } Ar(\text{H}) = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1,008.$$

Відносна молекулярна маса (M_r) простої або складної речовини – безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню середньої маси молекули природного ізотопічного складу речовини до 1/12 маси атома Карбону ^{12}C :

$$Mr = \frac{m_M}{1/12 m_a(^{12}\text{C})},$$

де m_M – маса молекули.

Відносна молекулярна маса обчислюється за хімічною формулою. Вона дорівнює сумі відносних атомних мас усіх

атомів, що входять до складу молекули або умовної частинки, яка уособлює речовину. Наприклад,

$$\begin{aligned} Mr(Al_2(SO_4)_3) &= 2Ar(Al) + 3(Ar(S) + 4Ar(O)) = \\ &= 2 \cdot 27 + 3(32 + 4 \cdot 16) = 342. \end{aligned}$$

Моль. Молярна маса

Моль – кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць (атомів, молекул, йонів або інших структурних одиниць), скільки міститься атомів в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C .

Число структурних одиниць в одному моль – $6,02 \cdot 10^{23}$. Це число – не моль самих частинок, а тільки їх число, яке визначає кількість речовини системи – моль. Тому вірним буде вираз не «моль атомів Гідрогену», а «моль атомарного Гідрогену». Число, що дорівнює $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, називається **сталю Авогадро**. Позначається N_A і дорівнює відношенню числа частинок будь-якої системи N до кількості речовини системи n :

$$N_A = \frac{N}{n}.$$

Відношення маси m речовини до її кількості n називають **молярною масою речовини**:

$$M(x) = \frac{m(x)}{n(x)}.$$

Одиницею вимірювання в СІ є кг/моль, в інших системах – г/моль. Вона чисельно дорівнює відносній молекулярній (атомній) масі. Це пояснюється тим, що добуток чисельних значень сталої Авогадро та атомної одиниці маси дорівнює одиниці, якщо атомна одиниця маси виражена в грамах або $1 \cdot 10^{-3}$, якщо атомна одиниця маси виражена в кілограмах. Так, $M(Al_2(SO_4)_3) = 342 \text{ г/моль}$.

Маса атома і маса молекули

Маса атома – це відношення молярної маси елемента до сталої Авогадро:

$$m_a = \frac{M_a}{N_A}.$$

Так,

$$m(H) = \frac{1,00792 \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,647 \cdot 10^{-24} \text{ з} = 1,647 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

$$m(O) = \frac{15,99942 \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,667 \cdot 10^{-23} \text{ з} = 2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Маса атома дорівнює також добутку відносної атомної маси на атомну одиницю маси.

$$\text{Тоді } m(O) = 15,9994 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Маса молекули – це відношення молярної маси речовини до сталої Авогадро: $m_M = \frac{M_M}{N_A}$.

Так,

$$m(H_2O) = \frac{18,0162 \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,992 \cdot 10^{-23} \text{ з} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

$$\text{або } m(H_2O) = 18,016 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Молярний об'єм

Молярний об'єм V_m – відношення об'єму речовини до кількості речовини в цьому об'ємі:

$$V_m(x) = \frac{V(x)}{n(x)}.$$

Одиниця вимірювання в СІ – м³/моль, в інших системах – л/моль. За нормальних умов ($p = 101325 \text{ Па}$, $T = 273,15 \text{ К}$), якщо $n(x) = 1 \text{ моль}$, то $V_m = 22,4 \text{ л}$ або $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Еквівалент, чинник еквівалентності, еквівалентне число, кількість речовини еквівалента, молярний об'єм еквівалента

Структурними одиницями речовин можуть бути реальні частинки – атоми, молекули, йони або умовні (формульні

одиниці) – йонні асоціати ($NaCl$, K_2SO_4 , NH_4NO_3) для речовин з йонними кристалічними ґратками і йонно-ковалентні асоціати (Al_2O_3 , BaO , ZnS) для кристалів з ґратками, проміжними між йонними і атомними. Формули $NaCl$, Al_2O_3 показують лише атомний склад речовин.

Отже, якщо речовина складається з частинок (x), то **еквівалентом** речовини називається така частка структурної одиниці (x), яка рівноцінна одному йону гідрогену в кислотно-основних або йонообмінних реакціях або одному електрону в окисно-відновних реакціях:

$$E(x) = f_{EKB} x,$$

де f_{EKB} – чинник еквівалентності.

Чинник еквівалентності – число, яке дорівнює тій частці частинки (x), яка є еквівалентом речовини в даній реакції:

$$f_{EKB} = \frac{1}{z},$$

де z – **еквівалентне число**.

При визначенні еквівалентів простих речовин структурними одиницями будуть атоми, а z дорівнює їх валентності:

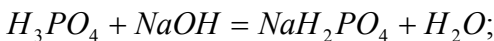
$$E(Na) = Na; \quad f_{EKB} = 1; \quad z = 1.$$

$$E(Ca) = \frac{1}{2}Ca; \quad f_{EKB} = \frac{1}{2}; \quad z = 2.$$

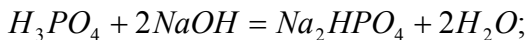
$$E(Al) = \frac{1}{3}Al; \quad f_{EKB} = \frac{1}{3}; \quad z = 3.$$

$$E(O_2) = \frac{1}{2}O; \quad f_{EKB} = \frac{1}{2}; \quad z = 2.$$

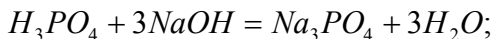
Для кислот в реакціях йонного обміну z дорівнює **основності кислот**, тобто числу йонів H^+ , заміщених на основні залишки:



$$E(H_3PO_4) = H_3PO_4; \quad f_{EKB} = 1; \quad z = 1.$$

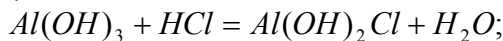


$$E(H_3PO_4) = \frac{1}{2} H_3PO_4; f_{EKB} = \frac{1}{2}; z = 2.$$

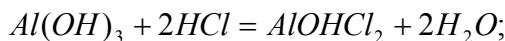


$$E(H_3PO_4) = \frac{1}{3} H_3PO_4; f_{EKB} = \frac{1}{3}; z = 3.$$

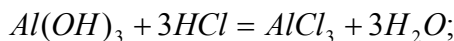
Для основ z дорівнює **кислотності основ** – числу гідроксид-йонів, заміщених на кислотні залишки:



$$E(Al(OH)_3) = Al(OH)_3; f_{EKB} = 1; z = 1.$$



$$E(Al(OH)_3) = \frac{1}{2} Al(OH)_3; f_{EKB} = \frac{1}{2}; z = 2.$$



$$EAl(OH)_3 = \frac{1}{3} Al(OH)_3; f_{EKB} = \frac{1}{3}; z = 3.$$

Для основних і амфотерних оксидів, а також для солей z дорівнює добутку валентності метала на число його атомів.

Для хром(III) оксиду і алюміній сульфату еквівалентами будуть умовні частинки:

$$E(Cr_2O_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} Cr_2O_3; f_{EKB} = \frac{1}{6}; z = 6.$$

$$E(Al_2(SO_4)_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} Al_2(SO_4)_3; f_{EKB} = \frac{1}{6}; z = 6.$$

Маса одного моль еквівалента називається **молярною масою еквівалента**.

Молярна маса еквівалента $M_E = M(f_{EKB}x)$ – добуток чинника еквівалентності на молярну масу речовини:
 $M(f_{EKB}x) = f_{EKB}M(x).$

Так,

$$M_E(Ca) = M\left(\frac{1}{2}Ca\right) = \frac{1}{2}M(Ca) = \frac{1}{2} \cdot 40г / моль = 20г / моль - экв.$$

$$M_E(H_2SO_4) = M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{1}{2}M(H_2SO_4) = \frac{1}{2} \cdot 98г / моль = 49г / моль - экв.$$

Для визначення молярних мас еквівалентів оксидів і солей можна користуватись формулами:

$$M_{E(ОКСИДА)} = M_{E(МЕТАЛА)} + M_{E(ОКСИГЕНУ)};$$

$$M_{E(СОЛИ)} = M_{E(КАТИОНА)} + M_{E(АНИОНА)}.$$

$$\text{Кількість речовини еквівалента } n_E(x) = \frac{n(x)}{f_{ЕКВ}}.$$

Наприклад, якщо $n(Ca) = 2$ моль, то

$$n_E(Ca) = 2 \text{ моль} : \frac{1}{2} = 4 \text{ моль}.$$

Для визначення маси речовини можна застосувати формулу:

$$m(x) = n_{E(x)} \cdot M_E(x).$$

Об'єм одного моль еквівалента називається **молярним об'ємом еквівалента** $V_E(x)$. Для газів, молекули яких двоатомні (H_2 , O_2 , Cl_2 тощо),

$$V_E(x) = \frac{V_M(x)}{2 \cdot z},$$

де z – валентність відповідного елемента.

$$\text{Наприклад, } V_E(H_2) = \frac{22,4л / моль}{2 \cdot 1} = 11,2л / моль - экв.$$

$$V_E(O_2) = \frac{22,4л / моль}{2 \cdot 2} = 5,6л / моль - экв.$$

Закон збереження маси речовин

Закон сформульований в 1748 році М. Ломоносовим: маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися в результаті реакції.

В 1789 році закон збереження маси незалежно від Ломоносова встановив французький хімік Лавуазьє.

У 1905 році А. Ейнштейн показав, що між масою тіла і його енергією існує зв'язок, що виражається співвідношенням:

$$E = mc^2,$$

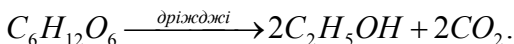
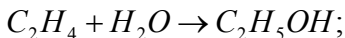
де m – маса тіла, E – енергія, c – швидкість світла у вакуумі ≈ 300000 км/с.

Оскільки хімічні реакції супроводжуються поглинанням або виділенням енергії, то повинна змінюватись і маса реагуючих речовин. Однак, через велике значення величини c^2 енергіям, які виділяються або поглинаються під час хімічних реакцій, відповідають дуже малі маси, що лежать за межами можливості вимірювань. Тому можна вважати, що цей закон виконується під час хімічних реакцій.

З погляду атомно-молекулярного вчення цей закон пояснюється тим, що при хімічних реакціях загальна кількість атомів не змінюється, а лише відбувається їх перегрупування. Оскільки атоми мають сталу масу, то не змінюється і маса речовин до і після реакції. На основі цього закону складаються рівняння хімічних реакцій, проводяться розрахунки.

Закон сталості складу

Закон сформульований в 1799 р. французьким вченим Ж. Прустом: кожна хімічно чиста речовина з молекулярною структурою має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її одержання:



Французький хімік К. Бертолле вважав всупереч Ж. Прусту, що склад речовини не є сталою величиною і може змінюватись в певних межах залежно від умов добування. Дискусія між ними закінчилась в 1808 р. перемогою Ж. Пруста. Але російський хімік М. Курнаков показав, що можна одержати сполуки немoleкулярної будови сталого та змінного складу. За його пропозицією такі сполуки було названо відповідно дальтонідами і бертолідами на честь вчених Дж. Дальтона і

К. Бертолле. Встановлено, що до бертолідів належить більшість твердих кристалічних речовин немолекулярної будови – оксиди, сульфіді, нітриди, галогеніди металів.

Отже, закон поширюється на речовини молекулярної будови. Відкриття закону надало можливість описати склад речовин певними хімічними формулами та виконувати розрахунки за ними.

Закон кратних відношень

Багато елементів, сполучаючись один з одним, можуть утворювати різні речовини, кожна з яких характеризується певним співвідношенням між масами цих елементів.

Вивчаючи подібні сполуки, Дж. Дальтон встановив закон кратних відношень: *якщо два елементи утворюють один з одним кілька хімічних сполук, то маса одного з елементів, які припадають у цих сполуках на ту саму масу другого, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.*

Закон свідчив про те, що елементи входять до складу сполук лише певними порціями, а це було підтвердженням дискретної будови речовин.

Закон еквівалентів

Був відкритий І. Ріхтером на основі своїх наукових досліджень (1792-1800 р.р.) і формулювався так: *в хімічних реакціях речовини реагують і утворюються в еквівалентних кількостях.* Математичний вираз закону еквівалентів:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{E1}}{M_{E2}},$$

$$\text{де } \frac{m_1}{M_{E1}} = n_{E1}, \text{ а } \frac{m_2}{M_{E2}} = n_{E2}.$$

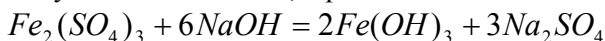
$$\text{Звідси } n_{E1} = n_{E2}.$$

При розв'язуванні задач зручніше користуватись іншим формулюванням закону еквівалентів: *маси (об'єми) реагуючих речовин пропорційні молярним масам (об'ємам) еквівалентів цих речовин.*

Якщо один з реагентів газ, то закон еквівалентів має вигляд:

$$\frac{m}{M_E} = \frac{V_0}{V_E}.$$

Еквівалент і його молярна маса можуть бути знайдені на основі закону еквівалентів. Так, в реакції:



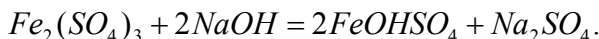
еквівалент ферум(III) сульфату – це $\frac{1}{6}$ частка частинки

$Fe_2(SO_4)_3$, оскільки вона припадає на один еквівалент $NaOH$.

Молярна маса еквівалента ферум(III) сульфату:

$$M\left(\frac{1}{6}Fe_2(SO_4)_3\right) = \frac{1}{6}M(Fe_2(SO_4)_3).$$

Для солей в реакціях йонного обміну можливе неповне заміщення кислотних залишків на йони OH . Наприклад, в реакції:

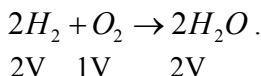


Тоді еквівалент ферум(III) сульфату дорівнює $\frac{1}{2}$ частці частинки $Fe_2(SO_4)_3$, оскільки вона рівноцінна одному еквіваленту $NaOH$. Відповідно,

$$M\left(\frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_3\right) = \frac{1}{2}M(Fe_2(SO_4)_3).$$

Закон об'ємних відношень

Перші кількісні дослідження реакцій між газами виконав французький вчений Гей-Люссак і відкрив в 1808 р. закон об'ємних відношень («хімічний» закон Гей-Люссака): *об'єми газів, що вступають в реакцію, відносяться один до одного і до об'ємів газів, що утворилися в результаті реакції, як невеликі цілі числа:*



Закон Авогадро

У 1811 р. італійський фізик А. Авогадро пояснив прості відношення між об'ємами газів під час хімічних реакцій, відкривши такий закон: *у рівних об'ємах будь-яких газів, взятих за однакових умов, міститься однакове число молекул.*

Завдяки цьому закону було введено в науку уявлення про молекули як найдрібніші частинки речовини. Закон Авогадро дав змогу зробити висновки про число атомів в молекулах газів, зокрема, що молекули таких газів, як водень, кисень, хлор, азот складаються з двох атомів. Це припущення пояснило «хімічний» закон Гей-Люссака.

На основі закону Авогадро були визначені молярний об'єм газу за нормальних умов, молярні маси та відносні густини газів, стала Авогадро та універсальна газова стала.

Наслідки закону Авогадро

1. Молярний об'єм будь-якого газу за нормальних умов дорівнює $0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ або $22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Нормальні умови: тиск $p = 101325 \text{ Па}$, $T = 273,15 \text{ К}$ або $t = 0^\circ \text{ С}$.

Відомо, що різні речовини, взяті кількістю 1 моль, містять однакове число структурних одиниць цієї речовини (молекул, йонних асоціатів тощо).

Із закону Авогадро випливає, що однакове число молекул газів за однакових умов займає однаковий об'єм.

Отже, гази, взяті за однакових умов в кількості 1 моль, займають однаковий об'єм.

2. Маса однакових об'ємів двох газів відносяться одна до одної, як їхні молекулярні маси, або як чисельно рівні їм молярні маси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Mr_1}{Mr_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

де m_1 і m_2 – маси, Mr_1 і Mr_2 – молекулярні маси, а M_1 і M_2 – молярні маси першого і другого газів.

Відношення маси певного газу до маси такого самого об'єму іншого газу, взятих за однакових умов, називається відносною густиною першого газу відносно другого.

Позначимо відносну густину газу $\frac{m_1}{m_2}$ буквою D . Тоді

$$D = \frac{M_1}{M_2}, \text{ звідки } M_1 = D \cdot M_2.$$

Молярна маса газу дорівнює його густині відносно іншого газу, помноженій на молярну масу цього газу.

Найчастіше густини різних газів визначають відносно водню або повітря. Оскільки молярна маса водню дорівнює 2 г/моль, то рівняння для обчислення молярної маси має вигляд:

$$M_1 = 2D_{H_2}.$$

Повітря є сумішшю кількох газів, але для нього можна визначити середню молярну масу з густини повітря за воднем. Знайдена таким способом молярна маса повітря M_n дорівнює 29 г/моль.

Позначивши густину досліджуваного газу за повітрям через D_n , одержимо таке рівняння для обчислення молярних мас:

$$M_1 = 29D_n.$$

З одержаних рівнянь можна визначити відносну густину газів:

$$D_{(e)} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{Mr_1}{Mr_2}.$$

Відносна густина газу дорівнює відношенню молярної або відносної молекулярної маси газу до молярної або відносної молекулярної маси газу, який взято за зразок.

Закони газового стану

Три параметри – об'єм V , тиск p і температура T ($T = 273 + t^0$) – визначають фізичний стан газу. Тиск 101325 Па (760 мм рт.ст. або 1 атм) і температура 273,15K або 0°C

називають нормальними умовами стану газу, що позначається індексом 0: p_0, T_0, t_0, V_0 .

Закон Бойля-Маріотта

При сталій температурі об'єм даної маси газу змінюється обернено пропорційно тиску:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{або} \quad V_1 P_1 = V_2 P_2,$$

тобто $VP = \text{const.}$

Закон Гей-Люссака

При сталому тиску об'єм даної маси газу змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

При сталому об'ємі:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Рівняння Клапейрона-Менделєєва

Об'єднання законів Бойля-Маріотта і Гей-Люссака дає рівняння стану газу $\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2}$ або $\frac{VP}{T} = \frac{V_0 P_0}{T_0}$, якщо один з станів нормальний.

Для будь-якого газу кількістю речовини 1 моль величина $\frac{V_0 P_0}{T_0}$ – стала і однакова. Її називають **універсальною газовою**

сталою і позначають R . Якщо $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$, то $VP = RT$, а для газу кількістю речовини n моль $VP = nRT$, враховуючи, що n

дорівнює відношенню маси речовини до її молярної маси, звідки

$$VP = \frac{m}{M} RT. \text{ Це і є рівняння Клапейрона-Менделєєва.}$$

Чисельні значення універсальної газової сталої залежать від того, в яких одиницях виражені об'єм і тиск газу. Так, в СІ одиниця об'єму – м³, а одиниця тиску – паскаль (Па), тобто сила в 1 ньютон, яка припадає на 1 м² площі (Н/м²). Ньютон – сила, що відповідає масі в 1 кг прискорення в 1 м/с. Джоуль (Дж) – робота сили в 1 ньютон на відстані 1 м. Підставивши відповідні

значення в формулу $R = \frac{V_0 P_0}{T_0}$, одержимо:

$$R = \frac{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 101325 \text{ Н/м}^2}{\text{моль} \cdot 273 \text{ К}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$

Якщо об'єм газу вимірюють в літрах, а тиск в атмосферах, то $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Якщо об'єм – в мл, а тиск – в мм рт. ст., то $R = 62360 \text{ мм рт.ст.мл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Парціальний тиск газу

Парціальним тиском називають ту частину загального тиску газової суміші, яка припадає на даний газ. Дж. Дальтон встановив закон парціальних тисків:

загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків окремих газів, що утворили суміш:

$$P_{\text{заг}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Парціальний тиск газу прямо пропорційний його об'ємній або мольній частці в суміші. Якщо газ збирається над водою, він буває насичений водяною парою, і в цьому випадку загальний тиск дорівнює сумі парціальних тисків даного газу і водяної пари:

$$P_{(3AG)} = P_{(Г)} + P_{(H_2O)},$$

$$\text{звідки } P_{(Г)} = P_{(3AG)} - P_{(H_2O)}.$$

Запитання для самоконтролю

1. Роль хімії та хімічної промисловості в розвитку технологій видобутку корисних копалин. Проблеми захисту довкілля від шкідливих викидів.
2. Закони збереження маси, сталості складу, кратних відношень. Стехіометричні розрахунки.
3. Закон Авогадро: практичні розрахунки.
4. Атомна, молекулярна, молярна маси. Молярна маса еквівалентів.
5. Об'ємні співвідношення в реакціях між газами. Закон Авогадро. Молярний об'єм (V_m) та молярний об'єм еквівалентів (V_E) газів.
6. Поняття про еквівалент. Визначення еквівалентів простих та складних речовин. Молярна маса еквівалентів. Закон еквівалентів.
7. Парціальний тиск газів.

ТЕМА 2. НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Всі хімічні речовини поділяються на прості і складні, прості речовини в свою чергу – на метали і неметали. Серед складних речовин виділяють органічні і неорганічні. Органічні сполуки вивчає органічна хімія. Неорганічні поділяють на класи, серед яких найбільш важливими є оксиди, гідроксиди, кислоти і солі.

Оксиди

Оксиди – це бінарні сполуки елементів з Оксигеном, в яких він має ступінь окиснення – 2.

Сполуки елементів з Оксигеном, в молекулах яких є зв'язок між двома атомами Оксигену, називають пероксидами. (H_2O_2 – гідроген пероксид $H-O-O-H$, Na_2O_2 – натрій пероксид $NaO-O-Na$).

Пероксиди металів належать до класу солей, пероксид гідрогену має кислотні властивості.

В назвах оксидів вказують валентність елемента, якщо вона змінна. Спочатку називають елемент, потім додають слово «оксид»:

N_2O_5 – нітроген(V) оксид,

BaO – барій оксид,

K_2O – калій оксид.

Деякі оксиди мають технічні назви: CaO – негашене або палене вапно, його застосовують в меліорації кислих ґрунтів (вапнування), в будівництві для виготовлення кладочних та штукатурних розчинів, ґрунтовок та побілки стін; MgO – палена магнезія, завдяки високій температурі плавлення (близько 3000°C) застосовують для виготовлення вогнетривких тиглів, труб, цегли, а також магнезійного цементу; покращує структуру кислих ґрунтів.

Велика кількість мінералів – оксиди: SiO_2 – кварц, Al_2O_3 – глинозем.

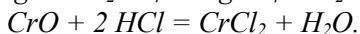
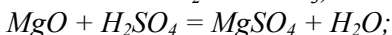
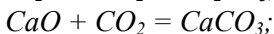
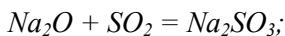
Оксиди поділяють на несолетворні (індіферентні) і солетворні.

Несолетворні оксиди не утворюють гідратних сполук і солей. Прикладом несолетворних оксидів можуть бути N_2O , NO , CO , SiO .

За хімічними властивостями солетворні оксиди поділяють на основні, кислотні і амфотерні, які виявляють кислотно-основну двоїстість.

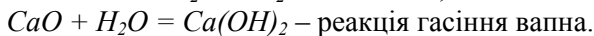
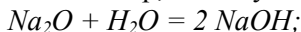
Основними називаються оксиди, гідрати яких є основами.

Утворюють основні оксиди активні метали, а також перехідні метали в нижчих ступенях окиснення (+1, +2): Na_2O , CaO , MgO , MnO , CrO . Головна їх властивість – здатність реагувати з кислотними оксидами та їх гідратами (кислотами) з утворенням солей:

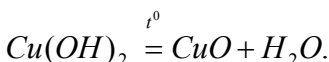
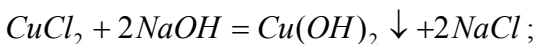


Реакція кальцій оксиду (негашене вапно) з карбон(IV) оксидом пояснює, чому не можна залишати вапно на повітрі: воно перетворюється в сіль – кальцій карбонат.

Оксиди лужних (*Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) та лужноземельних (*Ca, Sr, Ba, Ra*) металів розчиняються в воді, утворюючи розчинні у воді гідроксиди (луги), які забарвлюють індикатори фенолфталеїн в малиновий колір, а лакмус – в синій:

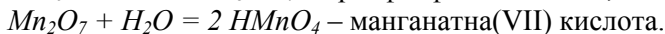
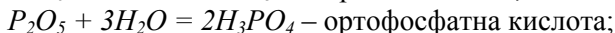
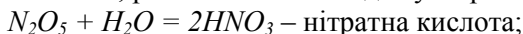


Оксиди інших металів в воді не розчиняються, їх гідроксиди також нерозчинні в воді. Одержати їх можна непрямым шляхом:

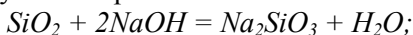


Кислотними називаються оксиди, гідрати яких є кислотами.

Утворюють кислотні оксиди неметали (B_2O_3 , CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O_5 , P_2O_5), а також перехідні метали у вищому ступені окиснення (CrO_3 , Mn_2O_7). Майже всі кислотні оксиди, окрім SiO_2 і деяких інших, розчиняються в воді з утворенням кислот:

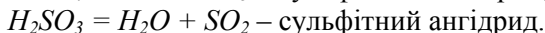
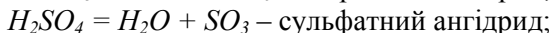
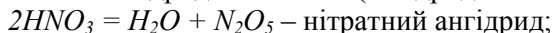


Кислоти, які відповідають нерозчинним в воді кислотним оксидам, одержують непрямым шляхом:

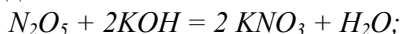


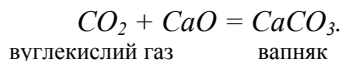
метасилікатна
кислота

Кислотні оксиди можуть бути одержані шляхом відбирання води від відповідних оксигеновмісних кислот, тому їх називають ангідридами кислот (ангідрид – безводний):



Найбільш характерні хімічні властивості кислотних оксидів – взаємодія з основами та основними оксидами:

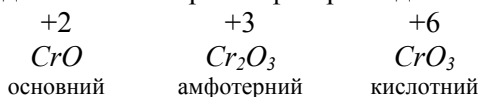




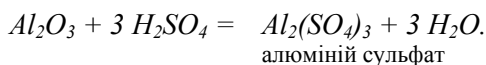
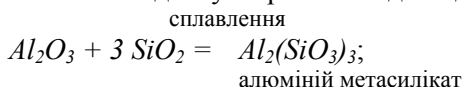
Амфотерні оксиди – це сполуки, які мають слабо виражені і кислотні, і основні властивості, тобто здатні реагувати і з сильними основами, і з сильними кислотами з утворенням солей.

До них належать оксиди деяких малоактивних металів (BeO , ZnO , Al_2O_3), а також перехідних металів в проміжному ступені окиснення (Cr_2O_3 , MnO_2 , SnO_2).

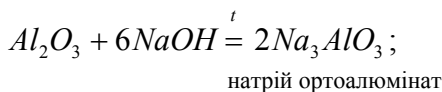
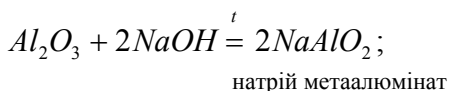
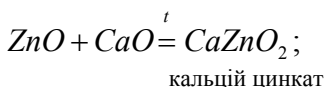
У перехідних металів із змінною валентністю з підвищенням ступеня окиснення хімічний характер оксидів змінюється від основного через амфотерний до кислотного:

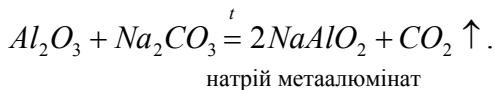


Амфотерні оксиди реагують з кислотними оксидами та кислотами як основні оксиди з утворенням відповідних солей:

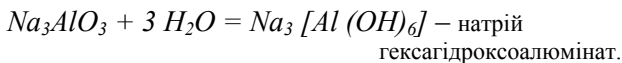
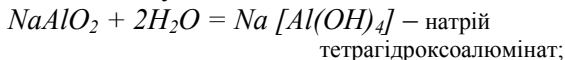


При сплавленні амфотерних оксидів з оксидами, гідроксидами або карбонатами лужних та лужноземельних металів утворюються солі цих металів:

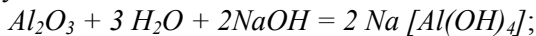




Одержані солі поглинають воду з утворенням комплексних сполук:



Також комплексні солі утворюються безпосередньо при розчиненні амфотерних оксидів в концентрованих водних розчинах лугів:

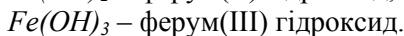


Оксиди бувають тверді (BaO , Cu_2O , CuO , P_2O_5 , CaO , FeO , CrO_3 , SiO_2 тощо), рідкі (Cl_2O_7 , Mn_2O_7) та газоподібні (CO , CO_2 , N_2O , SO_2).

Основи

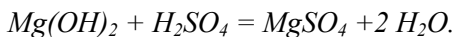
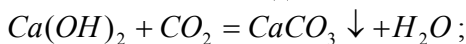
Основи (основні гідроксиди) – це сполуки, які в водних розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-йонів OH^- та йонів основних залишків.

Назви основ утворюють з назви катіона і слова «гідроксид», вказуючи валентність, якщо вона змінна, або додаючи відповідні числові префікси:



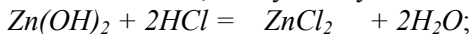
Розчинні в воді гідроксиди лужних і лужноземельних металів називають **лугами**. Більшість гідроксидів нерозчинна в воді.

Найважливіша хімічна властивість основ – здатність утворювати солі з кислотними оксидами та кислотами:



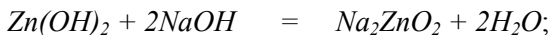
Амфотерні гідроксиди

Амфотерні гідроксиди – це гідратні сполуки амфотерних оксидів. Як і амфотерні оксиди, вони можуть утворювати солі як з кислотами, так і з основами. В кислому середовищі вони виявляють властивості основ, а в лужному – кислот:

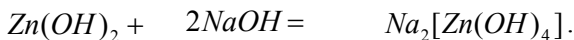


цинк хлорид

сплавлення



натрій цинкат



конц. розчин

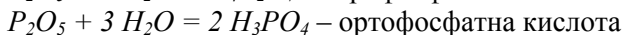
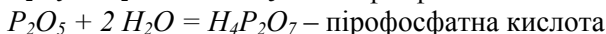
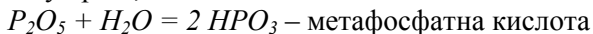
натрій тетрагідроксоцинкат

Кислоти

Кислотами називають речовини, які в водних розчинах дисоціюють на катіони гідрогену та аніони кислотних залишків. Кислоти поділяють на безоксигенні (HCl , HBr , H_2S тощо) та оксигеновмісні (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 тощо). В залежності від числа йонів гідрогену, що утворюються при дисоціації, розрізняють кислоти одноосновні (HNO_2 , HCl), двоосновні (H_2S , H_2SO_4), триосновні (H_3PO_4 , H_3PO_3).

Назви кислот утворюють з назви елемента, характерного для кислотного залишку, вказуючи при необхідності ступінь окиснення.

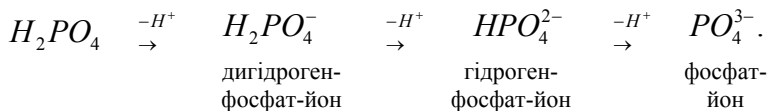
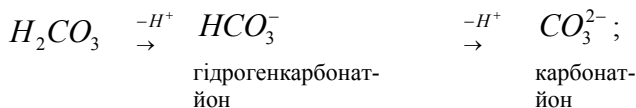
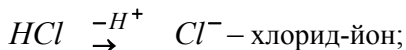
Один і той самий ангідрид (наприклад, фосфатний) може утворювати декілька кислот, що відрізняються між собою числом молекул води. При цьому найбагатша на воду форма має приставку орто-, а найбідніша – мета:



Систематичні і традиційні назви кислот і кислотних залишків

Формула	Систематична назва кислоти	Традиційна назва кислоти	Назва кислотного залишку
HF	Флуоридна	Фтороводнева	Флуорид
HCl	Хлоридна	Хлороводнева (соляна)	Хлорид
HBr	Бромідна	Бромоводнева	Бромід
HI	Йодидна	Йодоводнева	Йодид
H_2S	Сульфідна	Сірководнева	Сульфід
H_3BO_4	Боратна	Борна	Борат
H_2CO_3	Карбонатна	Вугільна	Карбонат
H_2SiO_3	Силікатна	Кремнієва	Силікат
H_3PO_4	Ортофосфатна	Фосфорна	Ортофосфат
HNO_3	Нітратна	Азотна	Нітрат
HNO_2	Нітрит	Азотиста	Нітрит
H_2SO_4	Сульфатна	Сірчана	Сульфат
H_2SO_3	Сульфитна	Сірчиста	Сульфит
$HClO_4$	Хлоратна	Хлорна	Перхлорат

Кислотний залишок – це група атомів, яка залишається від кислоти при частковому або повному заміщенні Гідрогену. Валентність кислотного залишку визначається числом заміщених атомів гідрогену.



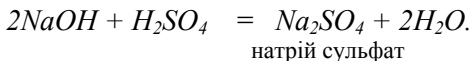
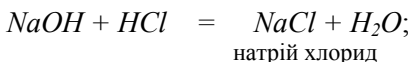
Кількість кислотних залишків відповідає кількості атомів гідрогену в кислоті, тобто її основності. Кислоти застосовують для розчинення мінералів при підземному вилуговуванню.

Солі

Солі – це речовини, які при дисоціації утворюють йони основних і кислотних залишків.

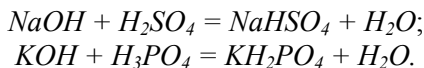
Солі поділяють на середні (нормальні), кислі та основні.

В результаті повної взаємної нейтралізації кислоти і основи утворюються нормальні солі:



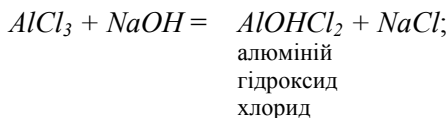
Назви нормальних солей утворюються з назв катіонів з зазначенням валентності (у випадку змінної) і назв аніонів або з застосуванням відповідних множних префіксів. Наприклад, $Cr_2(SO_4)_3$ – хром(III) сульфат.

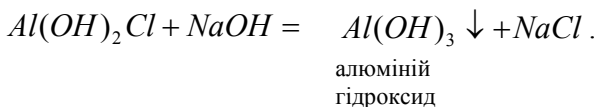
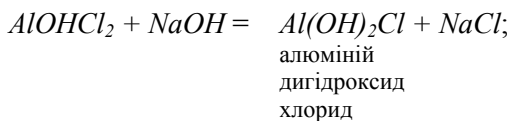
При частковій нейтралізації багатоосновної кислоти утворюються кислі солі:



Кислі солі називають так само, як середні, але з додаванням до назви аніона слова «гідроген», що пишуть разом з відповідним числовим префіксом. Наприклад, $NaHSO_4$ – натрій гідрогенсульфат, KH_2PO_4 – калій дигідрогенортофосфат.

При поступовому додаванні розчину лугу до нормальних солей багатокислотних основ спочатку утворюються малорозчинні основні солі, які при подальшому додаванні лугу перетворюються у відповідні нерозчинні гідроксиди:





Солі, до складу яких входять залишки двох основ і однієї кислоти, називають подвійними.

В назві подвійних солей катіони перелічують в алфавітному порядку. Наприклад, $KMgCl_3$ – калій магній трихлорид, $NaNH_4HPO_4$ – амоній натрій гідрогенортофосфат.

Солі, до складу яких входять залишки двох кислот і однієї основи, називають змішаними. Наприклад: $CaOCl_2 \left(Ca \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} \right)$

– кальцій гіпохлорит – хлорид. Аніони перелічують в алфавітному порядку.

Деякі солі зберігають технічні назви: Na_2CO_3 – сода; K_2CO_3 – поташ; KNO_3 – калійна селітра; $NaCl$ – кам'яна, кухонна сіль; $KClO_3$ – бертолетова сіль; $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ – глауберова сіль; $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ – залізний купорос; $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ – мідний купорос тощо.

Багато солей широко використовують в промисловості, сільському господарстві як мінеральні добрива та засоби захисту від шкідників, в меліорації земель, в будівництві, медицині тощо.

Хлориди – KCl , NH_4Cl , нітрати – KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, гідроген- та дигідрогенфосфати кальцію – цінні мінеральні добрива. Суміш $Ca(H_2PO_4)_2$ та $CaSO_4$ – простий суперфосфат, $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ – преципітат, $Ca(H_2PO_4)_2$ – подвійний суперфосфат. Подвійний суперфосфат і преципітат застосовують не тільки як мінеральні добрива. Так, $Ca(H_2PO_4)_2$ використовують при випіканні хліба, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – для годування тварин.

Мідний та залізний купороси застосовують для боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур, для консервації деревини.

В будівництві солі використовують як добавки до цементу. Калій карбонат K_2CO_3 , калій сульфат K_2SO_4 , кальцій хлорид $CaCl_2$ прискорюють твердіння цементу; натрій гідрогенфосфат Na_2HPO_4 – сповільнює; натрій, калій та кальцій нітроти захищають металічну арматуру в залізобетонних конструкціях; кальцій карбонат $CaCO_3$ підвищує стійкість бетонів проти лугів; солі Кадмію і Плюмбуму підвищують міцність проти бактерій і морозу та радіаційну тривкість. Кальцій карбонат (крейда, мармур) – будівельні матеріали.

Кальцій карбонат $CaCO_3$ та гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – меліоранти, покращують структуру та родючість ґрунтів, сприяють засвоєнню рослинами Нітрогену, Фосфору, Калію та інших важливих елементів живлення та мікроелементів, наприклад, Молібдену. $CaCO_3$ підвищує родючість кислих ґрунтів (вапнування), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – засолених (гіпсування).

Легкорозчинні солі можуть нагромаджуватись в ґрунті в токсичних для сільськогосподарських культур кількостях, особливо там, де випаровування перевищує кількість опадів (пустелі, напівпустелі, сухі степи). Так виникають умови для переміщення солоних ґрунтових вод або ґрунтових розчинів з нижніх горизонтів ґрунту в верхні та акумуляції солей в кореневмісному шарі, внаслідок чого в солонцях (особливо содових) сильно підвищується лужність середовища.

Особливо шкідливий вплив на рослини мають токсичні солі: Na_2CO_3 , $MgCO_3$, $NaHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$.

Запитання для самоконтролю

1. Класифікація оксидів.
2. Властивості основних та кислотних оксидів.
3. Властивості амфотерних оксидів та гідроксидів.
4. Найважливіші кислоти, властивості кислот.
5. Класифікація та властивості солей. Застосування солей.

6. Генетичний зв'язок між найважливішими класами хімічних сполук.

ТЕМА 3. БУДОВА АТОМА ТА СИСТЕМАТИКА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Початкові теорії будови атома

До кінця XIX ст. атоми вважались неподільними. Проте, упродовж останнього десятиліття XIX ст. було встановлено ряд фактів, які свідчили про складну будову атомів і про можливість перетворень одних атомів в інші. Насамперед, це було відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном в 1897 р.

Електрон – елементарна частинка, яка має найменший негативний електричний заряд, що існує в природі – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Заряд електрона був прийнятий за одиницю елементарного електричного заряду. В цих одиницях заряд електрона – 1. Маса електрона дорівнює $9,105 \cdot 10^{-31}$ кг. Було встановлено, що електрони є в атомах усіх елементів. Але атоми – електронейтральні, отже, в атомах мають бути ще і позитивно заряджені частинки.

В 1896 р. була відкрита природна **радіоактивність** (фр. А. Беккерель), тобто спонтанний розпад атомних ядер деяких елементів, який супроводжується випромінюванням променів високої проникної здатності. В зовнішньому електричному полі це випромінювання розщеплюється на α , β і γ -промені. Було встановлено, що β -промені – потік електронів, α -промені – потік масивних позитивно заряджених частинок (ядер атомів Гелію).

В 1911 р. Резерфорд на основі цих фактів, а також дослідів розсіювання α -частинок запропонував ядерну теорію будови атома. За цією теорією, подібно до того як в сонячній системі навколо Сонця обертаються планети, так навколо ядра на різних відстанях обертаються електрони. Сумарний від'ємний заряд електронів чисельно дорівнює додатньому заряду ядра. Маса електронів надзвичайно мала, тому майже вся маса атома зосереджена в його ядрі. Розміри ядра в десятки тисяч разів

менші, ніж розміри атома. Діаметр атома – величина порядку 10^{-8} см, а діаметр ядра – величина порядку 10^{-13} - 10^{-12} см.

Однак, планетарна модель Резерфорда суперечила факту стійкого існування атома. В результаті руху електрона по замкнутій орбіті витрачається енергія його електростатичної взаємодії з ядром, і електрон, відповідно до розрахунків, через 10^{-8} с має впасти на ядро.

Згідно з моделлю Резерфорда енергія атома повинна зменшуватись безперервно за рахунок випромінювання, утворюючи суцільний спектр. Проте, експериментально встановлено, що всі атомні спектри мають дискретний (лінійчастий) характер.

Для пояснення особливостей спектрів нагрітих тіл німецьким вченим М. Планком (1900 р.) була запропонована теорія, заснована на припущенні, що енергія випромінюється окремими порціями-квантами і залежить від частоти випромінювання світла, а саме:

$$E = h \nu,$$

де E – енергія кванта, ν – частота коливань, h – стала Планка, яка дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с, що дорівнює відношенню швидкості світла C до довжини хвилі.

Це рівняння називається **рівнянням Планка**. Випромінюючи квант світла, атом переходить з одного енергетичного стану в інший.

На основі моделі Резерфорда і квантової теорії випромінювання Планка датським фізиком Нільсом Бором в 1913 р. була запропонована теорія будови атома Гідрогену. Ця теорія дозволила пояснити властивості атома і походження ліній спектра.

Бор припустив, що рух електрона в атомі обмежений індивідуальною стійкою орбітою. Поки електрон знаходиться на цій орбіті, він не випромінює енергії. Умова стійкості кругової орбіти з радіусом r така:

$$n\lambda = 2\pi r_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

де r_n – радіус орбіти, на довжині якої розміщується n довжин хвиль. Ціле число n одержало назву **квантового числа**. Підставивши значення λ (довжина хвилі електрона), можна

визначити значення r_n . Радіус найближчої до ядра орбіти атома Гідрогену називають Борівським радіусом і позначають a_0 . При цьому $a_0 = r_1 = 0,053$ нм. Радіуси інших орбіт визначають за допомогою співвідношення $r_n = n^2 a_0$.

Різним дозволеним орбітам відповідають різні рівні енергії електрона. При переході електрона з верхнього рівня на нижчий виділяється енергія

$$E_{II} - E_K = h\nu,$$

де E_{II} – енергія в початковому стані, E_K – енергія в кінцевому стані, ν – частоти випромінювання, h – стала Планка.

Отже, при переході електрона з одного стану в інший виділяється енергія у вигляді випромінювання. Це пояснює походження атомних спектрів. Але теорія Бора виявилась неспроможною пояснити будову складних атомів і передбачити поведінку атома Гідрогену в магнітному полі. Виникла необхідність в розробці нової теорії для пояснення поведінки мікрочастинок, які не підпорядковуються законам макроскопічних тіл.

Такою теорією виявилась квантова або хвильова механіка.

Квантово-механічна модель атома

Першим кроком на шляху створення квантової або хвильової механіки були умови квантування і дискретності енергетичних станів електрона в атомі, введені Н. Бором. Наступним етапом стало рівняння Луї де Бройля і принцип невизначеності В. Гейзенберга.

В 1924 р. французький фізик де Бройль зробив припущення, що електрон, як і фотон, має як корпускулярні, так і хвильові властивості, і запропонував рівняння

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

тобто електрону з масою m , який рухається з швидкістю v , відповідає хвиля довжиною λ ; h – стала Планка.

Отже, з одного боку, **електрон** – це матеріальна частинка з дуже малою масою, яка рухається навколо ядра з дуже

великою швидкістю, приблизно 300000 км/с. З другого боку, електрон утворює електромагнітні хвилі, які розподіляються по усьому об'єму, в якому рухається електрон.

Дуже велика швидкість електрона і дуже малий об'єм, в якому він рухається, призводить до того, що електрон як би «розмазується» в усьому об'ємі атома. Німецький фізик В. Гейзенберг в 1927 р. сформулював принцип невизначеності: точне визначення координати частинки і її кількості руху (імпульсу) є неможливим в даний момент часу.

Отже, положення електрона в просторі є невизначеним. Уявлення про електронну орбіту замінюється в хвильовій механіці уявленням про електронну хмару.

Електронна хмара – це область простору навколо ядра атома, в якій зосереджено приблизно 90% маси та заряду електрона і де ймовірність знаходження електрона є максимальною.

Електронна хмара – це квантово-механічна модель руху електрона в атомі.

Густина електронної хмари нерівномірна. Максимальна густина відповідає найбільшій ймовірності знаходження електрона в певній ділянці атомного простору.

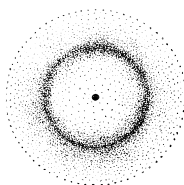


Рис. 1. Електронна хмара атома Гідрогену

На рис.1. зображено поперечний перетин атома Гідрогену. Електрон атома Гідрогену утворює сферичну електронну хмару. Як видно з рисунка, поблизу ядра електронна густина практично дорівнює нулю. При віддаленні від ядра електронна густина зростає і досягає максимального значення на відстані 0,053 нм, а потім поступово спадає. Отже, на відстані 0,053 нм від ядра найбільш ймовірно знаходження електрона, що рухається.

Квантові числа

Наслідком хвильових властивостей електрона є квантованість його енергетичних станів. Можливі енергетичні стани електрона в атомі визначаються величиною **головного квантового числа n** , яке може приймати значення цілих чисел 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... ∞ . Із збільшенням n енергія електрона зростає.

Стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа, називають **енергетичним рівнем** електрона в атомі.

Головне квантове число визначає розмір електронної хмари.

Для енергетичних рівнів в атомі прийняті такі позначення:

Головне квантове число	1	2	3	4	5	6	7
Позначення енергетичних рівнів	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Не тільки розмір, але й форма електронної хмари в атомі не може бути довільною. Вона визначається **орбітальним квантовим числом l** , яке може приймати значення цілих чисел від 0 до $(n - 1)$.

Якщо $n = 1, l = 0$

$n = 2, l = 0; l = 1$

$n = 3, l = 0; l = 1; l = 2$

$n = 4, l = 0; l = 1; l = 2; l = 3$

Стан електрона, який характеризується певним значенням l , називають **енергетичним підрівнем електрона** в атомі. Підрівні мають такі позначення:

Орбітальне квантове число	0	1	2	3
Позначення енергетичних підрівнів	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Число підрівнів дорівнює номеру енергетичного рівня, але не може бути більше чотирьох.

Електронна хмара *s* – стану має сферичну форму, у *p* – електронів хмара має форму гантелі, у *d* – електронів форма електронної хмари більш складна – розетка з чотирма пелюстками (рис. 2, 3, 4).

Орієнтація електронної хмари в електричному полі не може бути довільною. Вона визначається значенням **магнітного квантового числа** – m_e .

Магнітне квантове число може приймати значення чисел в межах від $-l$ до $+l$. Отже, число можливих значень магнітного квантового числа дорівнює $2l + 1$. Якщо $l = 0$, магнітне квантове число має тільки одне значення: $m_e = 0$ (рис.2).

При значенні орбітального квантового числа одиниці ($l = 1$) магнітне квантове число має три значення: $m_e = -1$, $m_e = 0$, $m_e = 1$. Три значення магнітного квантового числа характеризують три стани p -електронів, що відповідає орієнтації p -хмар в просторі по осях координат x, y, z (рис. 3).

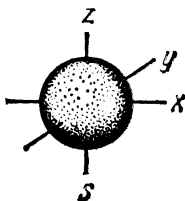
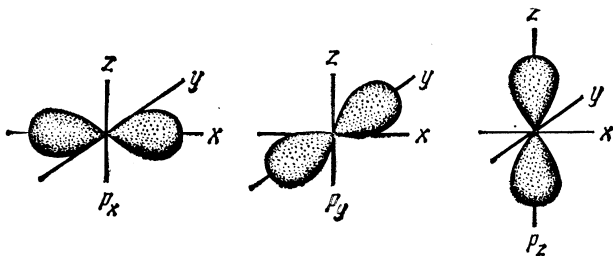


Рис. 2. Електронна s -хмара ($l = 0$)



$2 p_x$ – орбіталь $2 p_y$ – орбіталь $2 p_z$ – орбіталь

Рис. 3. Електронні p -хмари ($l = 1$)

При значенні орбітального квантового числа, що дорівнює двом ($l = 2$) магнітне квантове число має п'ять значень: $m_e = -2$, $m_e = -1$, $m_e = 0$, $m_e = 1$, $m_e = 2$. П'ять значень m_e відповідають п'яти просторовим положенням d -електронних хмар (рис. 4).

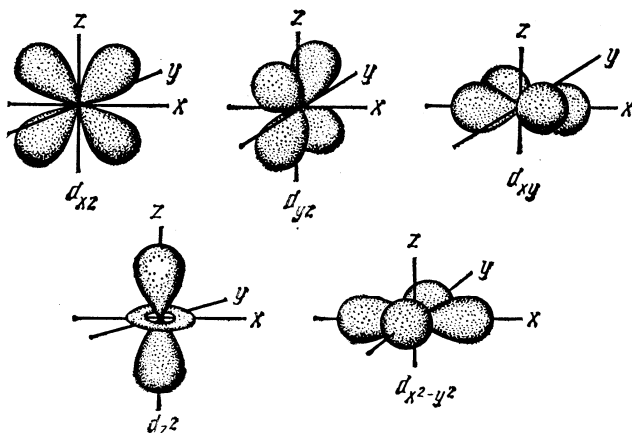


Рис. 4. Електронні d -хмари

Орбітальному квантовому числу, що дорівнює трьом ($l = 3$), відповідає сім значень магнітного квантового числа і сім просторових положень f -хмар.

Отже, магнітне квантове число характеризує число енергетичних станів електрона на підрівні.

Стан електрона в атомі, який характеризується певними значеннями квантових чисел n , l і m_l , тобто визначеним розміром, формою і орієнтацією в електромагнітному полі електронної хмари, називають **атомною електронною орбіталлю**.

Отже, орбіталь характеризує і енергію, і форму просторового розподілення електронної хмари.

Електрон характеризується ще однією квантовою величиною, яка визначає власний його стан – власний момент імпульсу, який характеризує обертання електрона навколо своєї вісі. Ця величина одержала назву **спінного квантового числа** і позначається m_s . Спінне квантове число може мати тільки два значення $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$.

Чотири квантових числа n , l , m_l та m_s повністю визначають енергетичний стан електрона в атомі.

Принцип Паулі. Електронна структура атомів

В багатоелектронному атомі для визначення стану електрона важливе значення має положення, сформульоване в 1925 р. швейцарським фізиком Паулі (принцип Паулі): **в атомі не може бути двох електронів, які б мали чотири однакових квантових числа.**

З цього випливає, що кожна атомна орбіталь може бути зайнята не більше, ніж двома електронами, спіни яких мають протилежні знаки (антипаралельні).

Число електронів на енергетичному рівні обчислюють за формулою, запропонованою датським вченим Нільсом Бором:

$$x_n = 2n^2,$$

де n – порядковий номер рівня, який дорівнює головному квантовому числу.

Таблиця 2
Розподілення електронів по енергетичних рівнях і підрівнях

Енергетичний рівень	Енергетичний підрівень	Значення магнітного квантового числа	Число орбіталей		Максимальне число електронів	
			у під-рівні	в рівні	на під-рівні	на рівні
K ($n=1$)	s ($l=0$)	0	1	1	2	2
L ($n=2$)	s ($l=0$)	0	1	4	2	8
	p ($l=1$)	-1, 0, +1	3		6	
M ($n=3$)	s ($l=0$)	0	1	9	2	18
	p ($l=1$)	-1, 0, +1	3		6	
	d ($l=2$)	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
N ($n=4$)	s ($l=0$)	0	1	16	2	32
	p ($l=1$)	-1, 0, +1	3		6	
	d ($l=2$)	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
	f ($l=3$)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

$$\text{Якщо } n = 1(K), \quad x_n = 2 \cdot 1^2 = 2;$$

$$n = 2(L), \quad x_n = 2 \cdot 2^2 = 8;$$

$$n = 3(M), \quad x_n = 2 \cdot 3^2 = 18;$$

$$n = 4(N), \quad x_n = 2 \cdot 4^2 = 32.$$

Максимальне число електронів на підрівні визначається за формулою $x_e = 2(2l + 1)$.

Якщо

$$l = 0, \quad x_e = 2(2 \cdot 0 + 1) = 2;$$

$$l = 1, \quad x_e = 2(2 \cdot 1 + 1) = 6;$$

$$l = 2, \quad x_e = 2(2 \cdot 2 + 1) = 10;$$

$$l = 3, \quad x_e = 2(2 \cdot 3 + 1) = 14.$$

При формуванні енергетичних рівнів і підрівнів атомів виконується **принцип мінімуму енергії**: черговий електрон стає на той незайнятий підрівень, який характеризується найменшою енергією.

Зростання енергії по енергетичних підрівнях відбувається в такій послідовності:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f < 7p$$

Залежність енергії електрона від значень головного і побічного квантових чисел була вивчена радянським вченим **В. Ключковським**, який сформулював **два правила**:

1. Послідовне заповнення електронами атомних електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми $(n + l)$ до орбіталей з більшим значенням цієї суми.

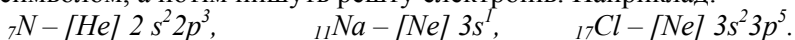
2. При однакових значеннях суми $(n + l)$ заповнення орбіталей відбувається в напрямку зростання n .

Електронні формули. Квантові комірки. Енергетичні схеми. Правило Гунда

Розподіл електронів в атомах по енергетичних рівнях і підрівнях зображують у вигляді електронних формул. Наприклад, електронна формула атома Нітрогену може бути записана так: ${}_7\text{N}1s^2 2s^2 2p^3$.

Арабська цифра позначає енергетичний рівень, який відповідає значенню головного квантового числа; за кожною цифрою буква позначає енергетичний підрівень, що відповідає значенню орбітального квантового числа. Верхній індекс біля букви показує число електронів на підрівні.

Отже, у Нітрогену на першому енергетичному рівні ($n=1$) на підрівні s ($l=0$) міститься 2 електрони ($1s^2$), на другому енергетичному рівні ($n=2$) на s підрівні ($l=0$) знаходиться два електрони ($2s^2$), а на p -підрівні другого рівня ($n=2, l=1$) розміщено три електрони ($2p^3$). Для більш компактного написання електронної формули ту частину її, яка відповідає забудованим рівням благородного газу, позначають його символом, а потім пишуть решту електронів. Наприклад:



Структуру електронних оболонок атомів часто зображують за допомогою квантових (енергетичних) комірок, які є графічним зображенням атомних електронних орбіталей, або енергетичних схем. Кожна енергетична комірка позначається квадратиком, а електрон в комірці – стрілкою.

При складанні енергетичних схем користуються такими позначеннями: комірка – орбіталь, стрілка – електрон, напрямок стрілки в обох варіантах – орієнтація спіна електрона.

Відповідно до принципу Паулі на кожній орбіталі може бути один електрон $\boxed{\uparrow}$ або два електрони з антипаралельними спінами $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

Найбільш стійкий стан електрона в атомі відповідає мінімальному значенню його енергії. Будь-який інший стан є збудженим, з нього електрон самовільно переходить в стан з більш низькою енергією.

Згідно з **правилом Гунда** стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів на енергетичному підрівні, при якому абсолютне значення сумарного спіну атома є максимальним.

Будова ядра атома

За теорією радянських вчених Д. Іваненка і Є. Гапона (1932 р.) і німецького фізика В. Гейзенберга ядра атомів всіх елементів складаються з протонів і нейтронів, зв'язаних між собою ядерними силами, які у більше разів сильніші ніж електричні, але діють лише на дуже маленьких відстанях (до 10^{-15} м). Протони і нейтрони називають ще **нуклонами** від латинського слова *nucleus* – ядро.

Маса протона дорівнює 1,00728 а.о.м., електричний заряд $+1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Маса нейтрона – 1,008665 а.о.м., нейтрон електричного заряду не має.

Число протонів в ядрі відповідає атомному номеру елемента Z , а загальне число нуклонів – **масовому числу**, тобто округлений до цілого числа його атомній масі A . Якщо число нейтронів позначити N , то $A = Z + N$.

З погляду протонно-нейтронної теорії існуючі в природі елементи складаються з суміші атомів, які мають різні маси, але однакові хімічні властивості внаслідок того, що в їх ядрах міститься однакове число протонів, яке обумовлює хімічну природу елемента, і різне число нейтронів.

Різновиди елементів, ядра атомів яких містять різне число нейтронів і однакове число протонів, називають **ізотопами**.

Наприклад, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ і ${}^{37}_{17}\text{Cl}$; ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ та інші.

Різновиди атомів, які мають однакову масу при різній кількості протонів, називають **ізобарами**.

Наприклад, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ і ${}^{40}_{19}\text{K}$.

Відкриття періодичного закону і структура періодичної системи елементів Д. Менделєєва

До середини XIX ст. було накопичено досить багатий експериментальний матеріал про властивості хімічних елементів

і їх сполук. Робились спроби класифікувати хімічні елементи (Йоган Вольфганг Деберейнер, Джон Александр Ньюлендс, Юлиус Лотар Мейєр).

Д. Менделєєв, на відміну від попередників, виходив з переконання, що між всіма хімічними елементами повинен існувати закономірний взаємозв'язок. В основу систематики елементів він поклав їх атомну масу.

В 1869 році Д. Менделєєв розмістив відомі тоді 64 хімічні елементи в ряд в порядку зростання атомних мас, що дало можливість встановити закономірності зміни їх властивостей. На цій підставі він залишив в цьому ряду вільні місця для ще невідкритих елементів і виправив у деяких випадках невірно розраховані атомні маси елементів. Досліджуючи зміни властивостей хімічних елементів, розташованих в ряд за зростаючими значеннями їх атомних мас, Менделєєв встановив, що близькі за хімічними властивостями елементи зустрічаються через певні проміжки (числа елементів) і, таким чином, одні і ті ж властивості періодично повторюються в цьому ряду. На цій основі Менделєєв вивів **періодичний закон**, який сформулював так: властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини атомних мас елементів.

На основі відкритого закону Менделєєв склав періодичну систему елементів. Він розділив весь ряд елементів на відрізки (періоди), в яких починається і закінчується періодична зміна властивостей і розташував ці відрізки один під одним.

Періодична система елементів (ПСЕ) Менделєєва складається з семи горизонтальних періодів і восьми вертикальних груп.

Період – це ряд елементів, розміщених в порядку зростання їх атомних номерів, який починається з лужного металу (I період – з Гідрогену) і закінчується інертним газом.

Перший період містить всього два елементи (*H*, *He*), другий і третій періоди – по вісім, четвертий і п'ятий – по вісімнадцять, шостий – тридцять два, сьомий – **незакінчений** період, складається на даний час з двадцяти трьох елементів. Всього на даний час відомо 110 хімічних елементів. Перші три

періоди називаються **короткими**, елементи коротких періодів називають **типовими**, а наступні – **довгими**, в короткій формі ПСЕ вони розміщені в два **ряди**. З ростом порядкового номера в періоді металічні властивості елементів послаблюються, а неметалічні – посилюються.

Вертикальні колонки елементів, утворені внаслідок розміщення періодів один під другим, називаються **групами**. В кожній групі елементи великих періодів поділяються на дві підгрупи – **головну** і **побічну**. Елементи малих періодів належать до головної підгрупи. Номер групи відповідає максимальній валентності всіх елементів групи. Виняток – Оксиген, Флуор, Неон, елементи побічних підгруп VIII-ої і I-ої груп.

В шостому періоді розміщені 14 елементів з порядковими номерами 58-71, – **лантанойди**, дуже подібні за властивостями до лантану. В сьомому періоді 14 елементів з порядковими номерами 90-103 – **родина актиноїдів**. Всі актиноїди радіоактивні.

Період напіврозпаду $\tau_{1/2}$, тобто проміжок часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості ядер. Для стабільних ізотопів Торію, Протактинію та Урану перевищує вік Землі, тому вони збереглися в земній корі. Елементи, атомний номер яких $Z > 92$ (**трансуранові елементи**), нестійкі, їх $\tau_{1/2}$ різко знижується з ростом Z , аж до $2 \cdot 10^{-4}$ с для $Z = 109$.

Періоди позначені арабськими цифрами, групи – римськими з буквою *A* (головні) і з буквою *B* (побічні).

В кожній клітинці розміщені символ елемента, систематична назва, порядковий номер, атомна маса, електронна конфігурація. Наприклад:

	Порядковий номер		Символ	
		26		
Атомна маса		55,847	Fe	Назва елемента систематична
		[Ar] 3d ⁶ 4s ²		
		Ферум		
Електронна конфігурація				

Обґрунтування періодичної системи елементів Д. Менделєєва з погляду будови атома

В 1913-1914 р.р. вчені різних країн прийшли до висновку, що заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру відповідного елемента в періодичній системі. Експериментально це було доведено роботами англійських фізиків Г. Мозлі та Дж. Чедвіка.

Порядковий номер елемента Z відповідає величині додатнього заряду ядра атома даного елемента (числу протонів) і одночасно числу електронів, тому що атом електронейтральний. **Заряд ядра** – найважливіша характеристика атома, яка визначає його хімічні властивості.

В зв'язку з цим змінилось і формулювання періодичного закону Д. Менделєєва. В даний час періодичний закон формулюється так: властивості елементів і їх сполук знаходяться в періодичній залежності від величини зарядів ядер їх атомів або порядкових номерів елементів.

При розміщенні хімічних елементів у ряд із збільшенням атомного номера періодично повторюються електронні структури атомів і хімічні властивості елементів.

Отже, **період** – це ряд елементів, який починається елементом з електронною конфігурацією s^1 і закінчується елементом з електронною конфігурацією s^2p^6 . Виняток – перший період, в якому два елементи. Номер кожного періоду співпадає з числом енергетичних рівнів в електронних оболонках атомів.

Сукупність елементів, яка має однакове число валентних електронів, називають **групою**.

Головні підгрупи утворюють елементи, у яких забудовуються s або s і p -підрівні (s і p -елементи).

У елементів побічних підгруп забудовуються d і f -підрівні (d і f -елементи).

Всі елементи періодичної системи поділяють на чотири електронні родини s -, p -, d -, і f . Належність до тієї чи іншої родини визначається тим підрівнем, в який стає останній електрон, що з'являється в електронній оболонці.

Номер групи відповідає числу валентних електронів. Для s - і p -елементів валентними є всі зовнішні електрони, для d -елементів валентними є зовнішні s -електрони і d -електрони передостаннього рівня, для f -елементів валентними є зовнішні s -електрони і f -електрони передостаннього рівня.

Хімічні властивості елементів визначаються будовою електронних оболонок їх атомів.

Елементи, атоми яких мають аналогічні електронні конфігурації, мають подібні властивості і їх називають **електронними аналогами**.

З цього випливає, що періодичне повторення властивостей елементів зумовлене періодичним повторенням подібних електронних конфігурацій.

Закономірностями будови електронами електронних рівнів пояснюється різне число елементів в періодах.

Розміри атомів і йонів

Розміри атомів визначаються розмірами орбіталей зовнішніх електронів.

Умовний радіус оцінюється, як половина відстані між ядрами сусідніх атомів. Так, найменша між'ядерна відстань в кристалах міді дорівнює 0,256 нм, а r атома відповідно – 0,128 нм.

Залежність атомних радіусів від заряду ядра Z має періодичний характер. В межах одного періоду із збільшенням Z радіуси атомів зменшуються.

Для елементів 2-го періоду маємо:

	Li	Be	B	C	N	O	F
Атомний радіус, нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,074	0,066	0,064
Заряд ядра	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9

Зменшення радіусів можна пояснити зростанням сили притягання електронів із збільшенням заряду ядра.

При переході до наступного періоду атомні радіуси збільшуються ($r_F = 0,064$ нм, а $r_{Na} = 0,189$ нм). В результаті

цього в межах підгрупи із зростанням заряду ядра розміри атомів збільшуються.

Розглянемо атомні радіуси елементів 1А-підгрупи.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомний радіус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Заряд ядра	+3	+11	+19	+37	+55	+87

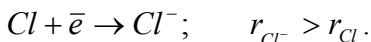
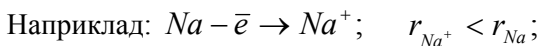
Збільшення атомних радіусів відбувається за рахунок виникнення нових енергетичних рівнів.

Однак, у великих періодах в межах родин *d*- і *f*-елементів спостерігається поступове зменшення радіусів (*d*-стискання, лантаноїдне стискання). Це відбувається в результаті посилення притягання електронів до ядра з ростом заряду ядра.

В А-підгрупах збільшення атомних радіусів виражене сильніше, ніж в В-підгрупах. Збільшення радіусів атомів за рахунок виникнення нового енергетичного рівня майже повністю компенсується лантаноїдним стисканням.

На прикладі атомних радіусів елементів 2-го періоду і елементів 1А-підгрупи спостерігається періодичність зміни атомних радіусів з зростанням порядкового номера елемента.

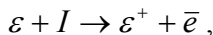
Радіус позитивно зарядженого йона завжди менший, а негативно зарядженого йона завжди більший за радіус відповідного електронейтрального атома.



Енергія йонізації, спорідненість до електрона, електронегативність

Найбільш характерною властивістю металів є здатність їх атомів віддавати електрони і перетворюватись в позитивно заряджені йони, а неметали характеризуються здатністю приєднувати електрони і перетворюватись у негативні йони.

Ту енергію, яка необхідна для відриву електрона від нейтрального атома, називають **енергією йонізації**:



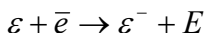
де ε – елемент, ε^+ – позитивно заряджений йон, I – енергія йонізації.

$$[I] = \frac{\kappa D_{\text{ж}}}{\text{моль}}.$$

У атомів однієї підгрупи із збільшенням атомного номера енергія йонізації зменшується, металічні властивості посилюються.

У елементів одного періоду заряд ядра збільшується, радіус атома зменшується, енергія йонізації збільшується, металічні властивості послаблюються.

Енергію, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома, називають **спорідненістю до електрона**:



де ε – елемент, ε^- – негативно заряджений йон, E – спорідненість до електрона; $[E] = \frac{\kappa D_{\text{ж}}}{\text{моль}}.$

Спорідненість до електрона із зростанням заряду ядра в межах підгрупи зменшується, в межах періоду – збільшується.

У перших елементів періодів спорідненість до електрона – дуже мала величина. Вона стає більш помітною лише у елементів головної підгрупи п'ятої групи, значною – у елементів підгруп VIA і досягає максимуму у елементів підгрупи VIIA. Отже, значну спорідненість до електрона мають лише активні неметали.

Енергія йонізації атома і спорідненість до електрона – це кількісні характеристики хімічних властивостей елементів.

Електронегативність – це здатність атомів в молекулі або в кристалі притягати електрони. Вона виражається за Маллікеном як півсума енергії йонізації і спорідненості до електрона:

$$EH = \frac{1}{2}(I + E).$$

На практиці користуються не абсолютними, а відносними величинами ЕН. Загальноприйнята шкала Л. Полінга, за якою

відносна електронегативність Флюору дорівнює 4, а Цезію, для порівняння, 0,7.

Запитання для самоконтролю

1. Будова атомного ядра. Ізотопи.
2. Корпускулярно-хвильовий дуалізм електрона в атомі.
3. Енергетичний стан електронів в атомах. Квантові числа.
4. Атомні орбіталі, послідовність їх заповнення електронами.
5. Будова багатоелектронних атомів хімічних елементів.
6. Властивості атомів хімічних елементів та періодичність їх зміни.
7. Періодичний закон та періодична система хімічних елементів Д. Менделєєва.

ТЕМА 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА РЕЧОВИНИ

Умова утворення хімічного зв'язку

Всі елементи, за винятком інертних газів, знаходяться в природі у вигляді простих або складних речовин, в яких атоми зв'язані між собою хімічними зв'язками.

Хімічний зв'язок має електричну природу і виникає внаслідок взаємодії електричних полів, які створюються електронами і ядрами атомів, що беруть участь в утворенні молекули або кристала, в тому випадку, коли при зближенні атомів повна енергія системи (сума кінетичної і потенціальної енергій) понижується. Отже, при утворенні хімічного зв'язку енергія завжди виділяється. Наприклад, $H + H = H_2 + 436$ кДж.

Важливою характеристикою хімічного зв'язку є енергія зв'язку, яка визначає його міцність. Кількість енергії, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку, називається **енергією зв'язку**.

Довжиною хімічного зв'язку називають відстань між ядрами атомів в молекулі. Її визначають експериментально за допомогою молекулярної спектроскопії, дифракції

рентгенівських променів тощо. Наприклад, довжина зв'язків в молекулах гідрогенгалогенідів має такі значення:

Молекула	<i>H-F</i>	<i>H-Cl</i>	<i>H-Br</i>	<i>H-I</i>
Довжина зв'язку, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

Із зростанням атомного номера і відповідно розміру атома галогена довжина його хімічного зв'язку з Гідрогеном зростає.

Таким чином, хімічний зв'язок утворюється за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів за умови зменшення потенціальної енергії системи взаємодіючих атомів.

Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків

В 1916 р. американський фізико-хімік Гілберт Льюїс зробив спробу пояснити механізм утворення хімічного зв'язку між взаємодіючими атомами. У відповідності з його теорією хімічний зв'язок виникає за рахунок утворення електронної пари, яка одночасно належить обом атомам.

В 1927 р. англійські вчені В. Гейтлер і Ф. Лондон зробили квантово-механічний розрахунок для молекули водню. Вони вивели залежність потенціальної енергії системи від відстані між ядрами атомів Гідрогену (рис. 5).

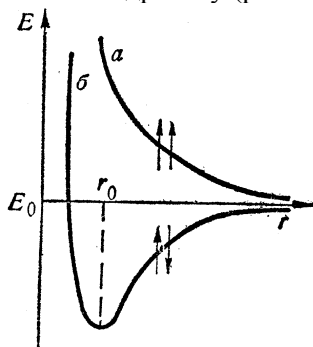


Рис. 5. Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену: а – при однаково напрямлених спінах електронів; б – при протилежно напрямлених спінах; E_0 – енергія системи з двох не взаємодіючих атомів Гідрогену; r_0 – між'ядерна відстань у молекулі водню

При зближенні атомів, які мають паралельні спіни електронів (рис. 5а), відбувається безперервне зростання енергії системи. У цьому випадку для зближення атомів потрібна затрата енергії, тому такий процес виявляється енергетично не вигідним, і хімічний зв'язок не утворюється.

Зближення атомів з антипаралельними спінами електронів супроводжується зменшенням енергії до деякої відстані між ядрами (довжини зв'язку), яка дорівнює для атомів Гідрогену 0,074 нм. При такій відстані система має найменшу потенціальну енергію, що свідчить про утворення молекули H_2 . Подальше зближення атомів знову призводить до зростання енергії (рис.5б).

Отже, В. Гейтлер і Ф. Лондон показали, що в утворенні хімічного зв'язку можуть брати участь тільки електрони з протилежно напрямленими спінами. Окрім того, утворення хімічного зв'язку між атомами Гідрогену є результатом «перекривання» електронних хмар, яке відбувається при наближенні взаємодіючих атомів. Про це свідчить той факт, що відстань між ядрами менша подвоєного радіуса атома Гідрогену (0,106 нм) (рис. 6).

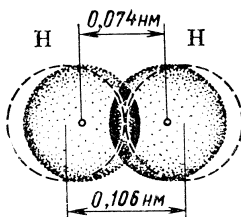
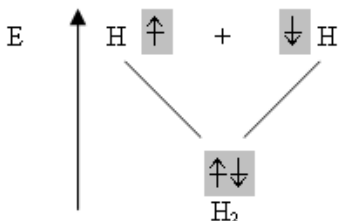


Рис. 6. Схема перекривання електронних хмар при утворенні молекули водню

Електронна густина в між'ядерному просторі зростає, позитивно заряджені ядра притягаються до області перекривання електронних хмар і утворюється стійка молекула.

Отже, дослідження В. Гейтлера і Ф. Лондона давало змогу зробити висновок, що хімічний зв'язок у молекулі водню здійснюється за допомогою утворення пари електронів з протилежно напрямленими спінами, яка належить обом атомам.

Процес утворення молекули водню можна подати такою схемою:



З схеми видно, що молекулярний енергетичний рівень нижчий, ніж вихідні атомні рівні, отже, молекулярний стан речовини більш стійкіший, ніж атомний.

Такий двоелектронний двоцентровий (двоядерний) зв'язок називають **ковалентним зв'язком**.

Для наочного зображення електронних формул молекул валентні електрони позначають крапками. Наприклад, утворення молекул водню і азоту можна показати такими валентними схемами: $H:H$, $N::N$.

Атоми Гідрогену мають на зовнішньому енергетичному рівні по одному неспареному електрону, тому між ними утворюється один зв'язок, а між атомами Нітрогену виникає три зв'язки через наявність трьох неспарених електронів.

Кількість спільних електронних пар, які з'єднують атом з іншими атомами, тобто число ковалентних зв'язків, які утворює атом, називають **ковалентністю або валентністю** елемента в сполуці.

Валентність Гідрогену дорівнює одиниці, а Нітрогену – трьом.

Ковалентним зв'язкам властива **насичуваність**, тобто атоми здатні брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків.

Неполярний і полярний ковалентний зв'язок

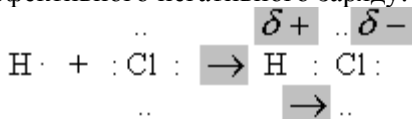
Якщо двоатомна молекула складається з атомів одного елемента, наприклад, H_2 , Cl_2 , N_2 , то кожна електронна хмара, яка утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі

симетрично відносно ядер обох атомів. Такий ковалентний зв'язок називають **неполярним**.

Якщо двоатомна молекула складається з атомів різних елементів, то спільна електронна хмара зміщена в напрямку більш електронегативного з атомів. В таких випадках ковалентний зв'язок називають **полярним**.

Для оцінки здатності атома даного елемента відтягати до себе спільну електронну пару користуються відносною електронегативністю. Чим більша електронегативність атома, тим сильніше притягає він спільну електронну пару.

Так, в молекулі гідрогенхлориду (хлороводню) HCl спільна електронна пара зміщена в напрямку більш електронегативного атома хлору, що призводить до виникнення на атомі хлору ефективного негативного заряду:



Тому HCl – полярна молекула. Її можна розглядати як систему з двох рівних за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, розташованих на певній відстані один від одного. Такі системи називають **диполями**. Ступінь полярності визначають електричним моментом диполя (дипольним моментом) μ (мю), який дорівнює: $\mu = q \cdot l$, де μ – електричний момент диполя; q – абсолютне значення заряду електрона; l – відстань між центрами позитивного і негативного зарядів в молекулі.

Електричний момент диполя – це кількісна міра полярності молекули. В СІ одиниця електричного моменту диполя виражається величиною Кл·м (кулон-метр). Дипольні моменти можна також виражати в дебаях (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Отже, для двоатомних молекул типу AB полярність зв'язку і полярність молекули співпадають. Із збільшенням різниці відносних електронегативностей елементів збільшуються електричні моменти диполів. Це можна простежити на ряді гідрогенгалогенідів HCl , HBr , HI . Електричні моменти диполів цих сполук дорівнюють відповідно

1,04, 0,79, 0,38 D , що пов'язано із зменшенням різниці електронегативностей атомів в ряді: HCl , HBr , HI .

Багатоатомні молекули можуть бути неполярними при симетричному розподілі зарядів або полярними при асиметричному.

Молекула типу AB_2 може бути полярною і неполярною. Електричний момент диполя кожного зв'язку можна розглядати як вектор. Тоді сумарний електричний момент диполя молекули можна вважати рівним векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків (рис. 7).

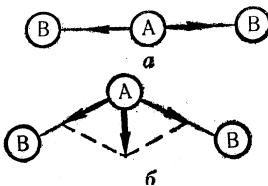


Рис. 7. Дипольні моменти окремих зв'язків у молекулах типу AB_2 різної будови: a – лінійна будова; b – кутова будова; жирною середньою стрілкою показано вектор сумарного дипольного моменту молекули

У випадку (а) при лінійній будові молекули (наприклад, CO_2) рівні за величиною електричні моменти диполів двох зв'язків AB протилежні за напрямком. Дипольний момент такої молекули буде дорівнювати нулю. У випадку кутової будови (б) (наприклад, H_2O) векторна сума дипольних моментів двох зв'язків AB відрізняється від нуля, вона виражається діагоналлю паралелограма. Така молекула є полярною. За величиною дипольних моментів можна зробити висновок про конфігурацію молекули.

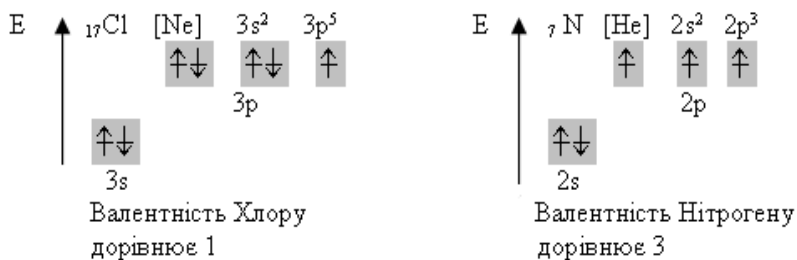
Полярність молекул має вплив на властивості речовин, які вони утворюють. Речовини, утворені полярними молекулами, мають більш високі температури плавлення і кипіння, ніж речовини з неполярними молекулами.

Способи утворення ковалентного зв'язку

Існують різні способи утворення ковалентного зв'язку.

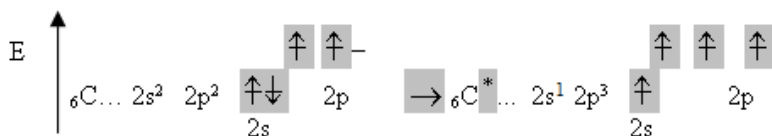
1) За рахунок неспарених електронів в незбуджених атомах. Наприклад, це відбувається при утворенні таких

молекул, як H_2 , HCl , Cl_2 , N_2 , NH_3 . Так, атоми Хлору в незбудженому стані мають один неспарений електрон, тому між ними утворюється один зв'язок; атом Нітрогену має три неспарених електрони, тому він може брати участь в утворенні трьох ковалентних зв'язків.



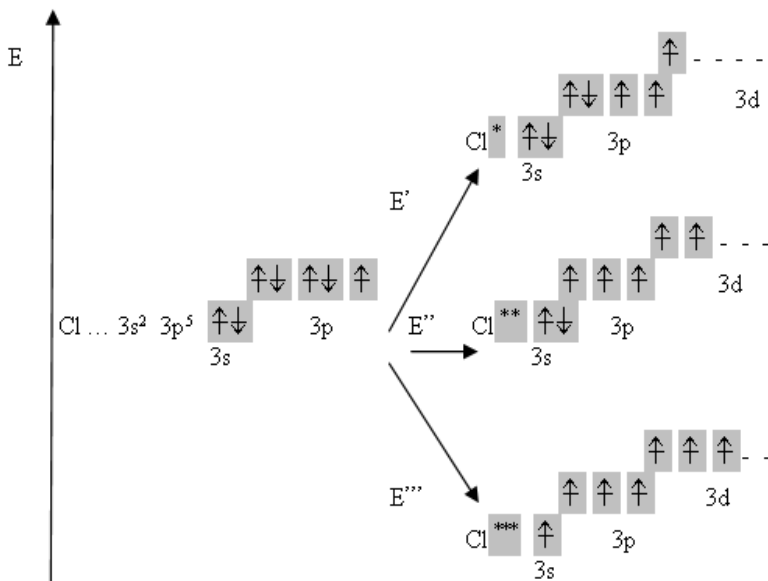
2) За рахунок неспарених електронів в збудженому стані атома. Спарені електрони при збудженні можуть роз'єднуватись при наявності вільних орбіталей.

Так, Карбон в нормальному стані може утворити 2 зв'язки, а в збудженому – 4. Його валентність дорівнює відповідно 2 і 4. Процес збудження можна подати схемою, у якій збуджений стан позначено зірочкою:



Елементи третього періоду мають d -підрівень, на який можуть переходити s - і p -електрони зовнішнього шару при збудженні.

Наприклад, атом хлору, що має в незбудженому стані один неспарений електрон, може бути переведений при затраті деякої енергії у збуджені стани, що характеризуються наявністю трьох, п'яти, семи неспарених електронів:



3) За рахунок неподіленої електронної пари одного атома і вакантної орбіталі іншого.

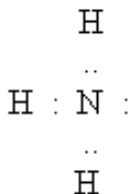
Отже, утворення ковалентного зв'язку може відбуватись при взаємодії одного атома або йона з заповненою атомною орбітальною з іншим атомом або йоном, що має вакантну атомну орбіталь (АО). Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називається **донорно-акцепторним**.

Атом або йон, що дає пару електронів, називають **донором**, а атом або йон, який її приймає на вільну орбіталь, – **акцептором**.

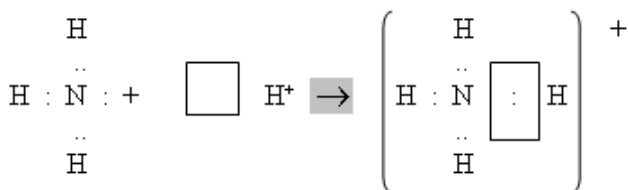
Розглянемо утворення хімічного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом при взаємодії молекули амоніаку з йоном гідрогену $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$. Атом Нітрогену має на зовнішньому енергетичному рівні два спарених і три неспарених електрони.

В молекулі амоніаку неспарені $2p$ -електрони атома Нітрогену утворюють три спільних електронні пари з електронами атомів Гідрогену. У атома Нітрогену залишається

неподілена пара електронів $2s^2$, тобто два електрони з антипаралельними спінами на одній атомній орбіталі.



Атомна орбіталь йона гідрогену не містить електронів (вакантна орбіталь). При зближенні молекули амоніаку і йона гідрогену відбувається взаємодія неподіленої пари електронів атома Нітрогену і вакантної орбіталі йона гідрогену. Неподілена пара електронів стає спільною для атомів Нітрогену і Гідрогену, виникає хімічний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом. Атом Нітрогену молекули амоніаку є донором, а йон гідрогену – акцептором електронів. Утворення йона амонію можна представити такою схемою:



Атом Нітрогену в йоні NH_4^+ має валентність, що дорівнює чотирьом. Ковалентний зв'язок, утворений за рахунок неподіленої електронної пари одного атома (донора електронів) і вакантної атомної орбіталі іншого атома (акцептора електронів), називається **донорно-акцепторним**.

Напрявленість ковалентного зв'язку

Утворення ковалентного зв'язку є результатом перекривання валентних електронних хмар взаємодіючих атомів. Але таке перекривання можливе тільки при певній взаємній орієнтації електронних хмар. Тому ковалентний зв'язок має напрямленість.

Якщо перекривання електронних хмар $s-s$, $s-p$, $p-p$ та $d-d$ електронів відбувається вздовж вісі зв'язку, то утворений таким чином зв'язок називають **σ -зв'язком** (сігма-зв'язок).

Наприклад:

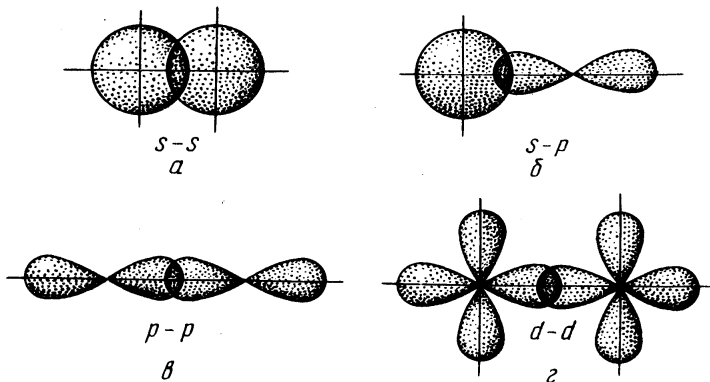


Рис. 8. Перекривання різних електронних хмар при утворенні σ -зв'язку

При взаємодії p -електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно осі зв'язку, утворюється дві області перекривання по обидві сторони півд цієї вісі. Такий зв'язок називають **π -зв'язком** (пі-зв'язок).

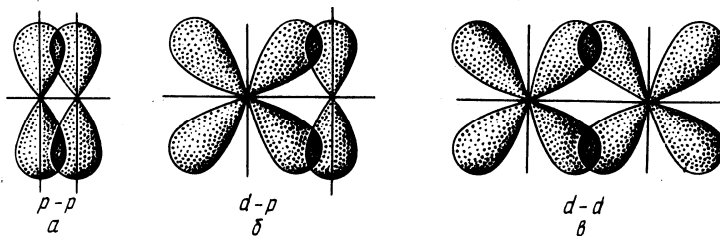


Рис. 9. Перекривання електронних хмар при утворенні π -зв'язку

В молекулі азоту N_2 є три ковалентні зв'язки: 1- σ і 2- π . Утворення їх відбувається за рахунок трьох спільних пар p -електронів, орбіталі яких напрямлені вздовж осей x , y , z .

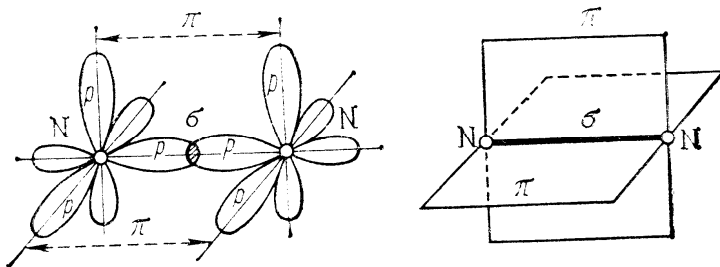


Рис. 10. Сігма- і пі-зв'язки в молекулі азоту

Гібридизація орбіталей

Часто в утворенні декількох хімічних зв'язків беруть участь різні атомні орбіталі одного і того ж атома, наприклад, s - і p -орбіталі. Дослід показує, що зв'язки, утворені різними орбіталями, виявляються рівноцінними. Для пояснення цього Л. Полінг ввів уявлення про **гібридизацію атомних орбіталей**.

Якщо при утворенні хімічного зв'язку беруть участь один s - і один p -електрон, то при комбінації s - і p -орбіталей утворюється дві гібридні sp -орбіталі, розташовані відносно одна одної під кутом 180° (sp -гібридизація – читається ес-пегібридизація). Гібридна sp -орбіталь більше витягнута в одну сторону від ядра, ніж в другу (рис. 11):

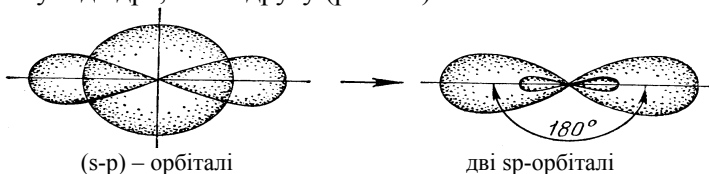


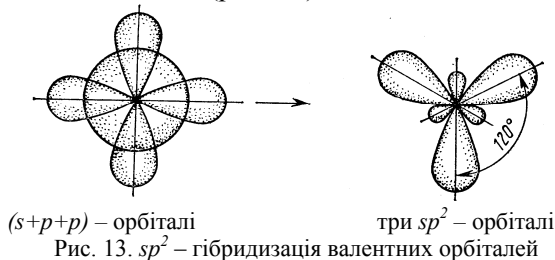
Рис. 11. sp -Гібридизація валентних орбіталей

Якщо при утворенні хімічних зв'язків відбувається sp -гібридизація, то молекула має лінійну будову. Прикладом може слугувати $BeCl_2$ (рис. 12):



Рис. 12. Лінійна молекула $BeCl_2$

Можливі і інші випадки гібридизації атомних орбіталей. Так, при гібридизації однієї s - і двох p -орбіталей (sp^2 -гібридизація – читається ес-пе-два) утворюється три рівноцінні гібридні орбіталі, вони лежать в одній площині і орієнтовані під кутом 120° одна до одної (рис. 13).



Молекула з таким типом гібридизації має форму плоского трикутника з кутом між гібридними орбіталями 120° (наприклад, BCl_3 , BF_3 , рис. 14).

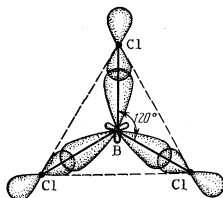
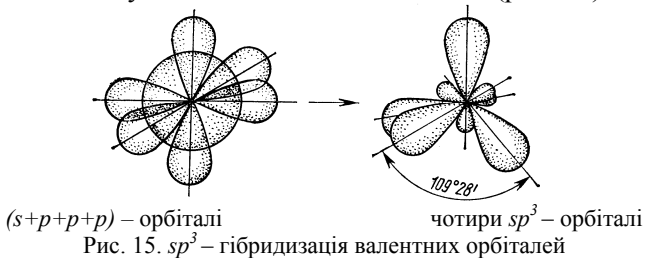


Рис. 14. Трикутна молекула BCl_3

Якщо в гібридизації беруть участь одна s - і три p -орбіталі (sp^3 – гібридизація), то в результаті утворюється чотири гібридні sp^3 – орбіталі, витягнуті в напрямках до вершин тетраедра, тобто орієнтовані під кутами $109^\circ 28'$ одна до одної. (рис. 15):



Така гібридизація відбувається, наприклад, у збудженому атомі Карбону при утворенні молекули метану CH_4 . Тому молекула метану має форму тетраедра (рис. 16).

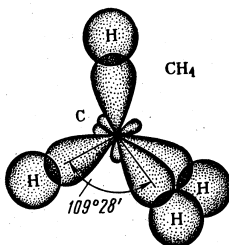


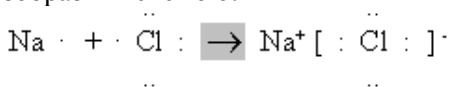
Рис. 16. Перекривання орбіталей в молекулі CH_4

Внаслідок асиметричності гібридних АО ступінь їх взаємного перекривання з АО інших атомів при утворенні зв'язків зростає. Це веде до збільшення енергії зв'язків, яке значно перевищує затрати енергії на гібридизацію, тому гібридизація АО енергетично вигідна.

Йонний зв'язок

Зв'язок такого типу утворюється внаслідок взаємного притягання протилежно заряджених іонів, утворених елементами, які значно відрізняються своєю електронегативністю.

Наприклад, під час взаємодії атомів Натрію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) з атомами Хлору ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) відбувається перехід електрона з s -орбіталі атома Натрію на $3p$ -орбіталь атома Хлору. При цьому атом Натрію перетворюється на позитивно заряджений йон зі стабільною конфігурацією найближчого інертного елемента – Неону ($1s^2 2s^2 2p^6$). Атом Хлору приймає цей електрон на $3p$ -орбіталь і перетворюється на негативно заряджений йон з електронною конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, яка характерна для Аргону. Між протилежно зарядженими йонами виникають сили електростатичного притягання. Цей процес можна зобразити схемою:



Йонний зв'язок **не має напрямленості**, тому що електричне поле йона характеризується сферичною симетрією, тобто зменшується з відстанню відповідно закону в будь-якому напрямку. Саме тому взаємодія між йонами відбувається однаково незалежно від напрямку.

Система з двох зарядів, однакових за абсолютним значенням, але протилежних за знаком, створює в навколишньому середовищі електричне поле. Це означає, що два різнозаряджених йони, які притягнулись один до одного, зберігають здатність електростатично взаємодіяти з іншими йонами. Тому йонний зв'язок **не має насиченості**. До будь-якого йона може приєднуватись різна кількість йонів протилежного знаку.

Відсутність у йонного зв'язку напрямленості і насиченості зумовлює здатність йонних молекул до асоціації, тобто об'єднання.

Всі йонні сполуки в твердому стані мають йонну кристалічну ґратку. Наприклад, для натрій хлориду вона має такий вигляд (рис. 17):

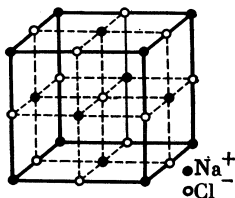


Рис. 17. Кристалічна ґратка натрій хлориду

На відміну від аморфного, кристалічний стан речовин характеризується упорядкованістю взаємного розташування їх структурних одиниць. В йонних кристалах число йонів протилежного знаку, безпосередньо зв'язаних зданим йоном (**координаційне число**), визначається співвідношенням їх йонних радіусів. Так для натрію хлориду характерна кубічна кристалічна ґратка (координаційне число обох йонів дорівнює 6).

Утворення йонів O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} енергетично не вигідне, тому в таких сполуках, як оксиди, сульфіді, нітриди (BaO , Al_2O_3 , ZnS ,

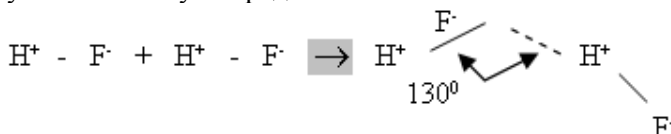
Mg_3N_2) не утворюється «чисто» йонний зв'язок. Тут хімічний зв'язок має частково ковалентний характер.

Йонний зв'язок визначає властивості йонних сполук. Це – тверді (але крихкі) кристали з високими температурами плавлення, розчинні у воді та полярних розчинниках і практично нерозчинні в неполярних. При плавленні і розчиненні у воді йонні сполуки розпадаються на йони, тому їх розплави та розчини проводять електричний струм. При зростанні частки ковалентного характеру зв'язків в кристалах їх розчинність у воді зменшується.

Водневий зв'язок

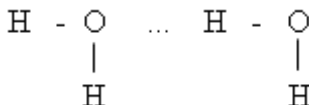
Хімічний зв'язок, який виникає між позитивно поляризованим атомом Гідрогену і негативно поляризованим атомом з великою електронегативністю, наприклад, атомом Флуору, Оксигену або Нітрогену, називають **водневим**. Він може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Його виникнення обумовлене частково електростатичною, частково донорно-акцепторною взаємодією.

Процес утворення водневого зв'язку при взаємодії двох молекул HF може бути представлений схемою:



В молекулі HF електронна пара зміщена до атома Флуору, тобто атом Гідрогену поляризований позитивно, а атом Флуору – негативно.

Водневий зв'язок виникає і між молекулами води:

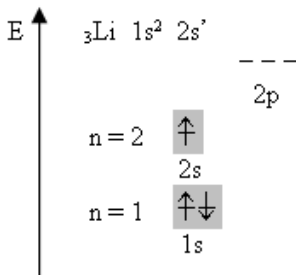


Енергія водневого зв'язку лежить в межах 5-25 кДж/моль, вона значно менша, ніж енергія ковалентного зв'язку (150-400 кДж/моль), однак цієї енергії достатньо, щоб спричинити асоціацію молекул. Саме асоціація молекул є причиною

аномально високих температур кипіння і плавлення сполук з водневим зв'язком.

Металічний зв'язок

Більше 75% елементів періодичної системи – метали. До них належать всі *s*-елементи, окрім Гідрогену і Гелію, всі *d*- і *f*-елементи і частина *p*-елементів. З погляду будови атомів типові металічні властивості виявляють елементи, які мають невелике число валентних електронів і велику кількість незаповнених орбіталей на зовнішньому енергетичному рівні. Наприклад, розглянемо будову електронної оболонки Літію:



На зовнішньому енергетичному рівні один валентний електрон займає одну з чотирьох орбіталей. При наближенні атомів валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки цьому електрони вільно рухаються з однієї орбіталі в іншу, забезпечуючи зв'язок між всіма атомами кристала металу. Електрони стають усупільненими, утворюючи так званий «електронний газ» (рис. 18).

Отже, **металічний зв'язок** – це тип зв'язку, зумовлений взаємодією валентних електронів з позитивно зарядженими йонами кристалічних ґраток металів. Фізичні властивості металів – високі: пластичність, електро- та теплопровідність обумовлені наявністю в них металічного зв'язку.

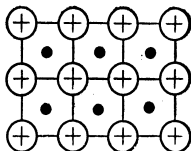


Рис. 18. Схематичне зображення металічної ґратки

Міжмолекулярна взаємодія

Коли речовини знаходяться в рідкому або твердому стані, то між їхніми молекулами виникають міжмолекулярні сили, які мають електричну природу. Вони слабші ніж ковалентні, але діють на більших відстанях.

Розрізняють три типи міжмолекулярної взаємодії.

Перший тип – орієнтаційна взаємодія. Вона виникає між двома полярними молекулами, які при зближенні орієнтуються одна відносно одної своїми різнойменно зарядженими кінцями і внаслідок цього спостерігається взаємне їх притягання. Така взаємодія виникає між молекулами води, хлороводню тощо.

Другий тип – індукційна взаємодія, яка виникає між полярною і неполярною молекулою. Під дією полярної молекули в неполярній виникає тимчасовий електричний момент диполя, і обидві молекули взаємодіють як диполі.

До третього типу належить дисперсійна взаємодія між двома неполярними молекулами. В результаті руху електронів в атомах, а також коливання ядер виникає деформація електронної хмари, що призводить до виникнення миттєвих диполів, які взаємодіють один з одним.

Сили міжмолекулярної взаємодії називають часто силами Ван дер Ваальса на честь голландського вченого, який їх вивчав (рис. 19).

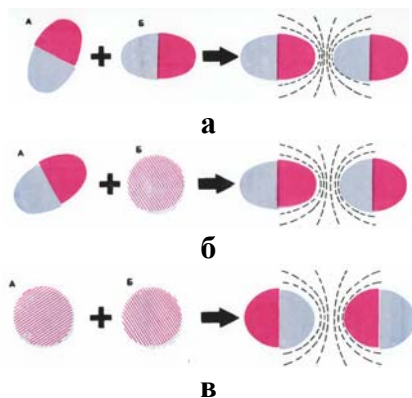


Рис. 19. Взаємодія молекул: а – орієнтаційна; б – індукційна; в – дисперсійна

Запитання для самоконтролю

1. Ковалентний зв'язок: механізм утворення та характеристики.
2. Ковалентний полярний та ковалентний неполярний зв'язки.
3. Гібридизація атомних орбіталей.
4. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентних зв'язків.
5. Йонний зв'язок: механізм утворення, властивості сполук.
6. Металічний зв'язок: механізм утворення, властивості сполук.
7. Водневий зв'язок. Вплив водневого зв'язку на властивості сполук.
8. Міжмолекулярна взаємодія.

ТЕМА 5. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Енергетичні ефекти, напрямок перебігу хімічних реакцій, можливість або неможливість самовільного перебігу хімічних процесів вивчає **хімічна термодинаміка**.

Хімічна термодинаміка необхідна для свідомого управління фізико-хімічними процесами, які лежать в основі технологічних процесів. Термодинаміка дозволяє здійснювати теоретичний аналіз без попереднього проведення експерименту.

Застосування термодинамічного методу розрахунку в технології різних хімічних виробництв мало в подальшому великий вплив на розвиток всієї хімічної промисловості. Термодинамічний метод широко застосовується в металургійних процесах, при виробництві пластмас, добрив, при хімічній переробці палива. Останнім часом стрімко розвиваються біологічні науки, де методи термодинаміки застосовуються при вивченні процесів, що відбуваються в рослинних і тваринних організмах.

Однак термодинамічний метод має свої недоліки і обмеження. Наприклад, передбачаючи можливість і повноту перебігу реакції за певних умов, термодинаміка не дає уявлення про час, необхідний для перебігу реакції. Час, як параметр, що характеризує інтенсивність процесу, не входить в рівняння термодинаміки. Термодинамічний метод може бути застосований тільки до макросистем. Цим методом не можна користуватись при дослідженні окремих формувальних одиниць речовини.

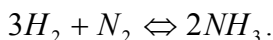
Об'єктом вивчення в хімічній термодинаміці є системи.

Системою називають окрему речовину або сукупність речовин, фізично відокремлених від навколишнього середовища.

Термодинамічні системи поділяються на прості (хімічно однорідні) і складні (хімічно неоднорідні), гомогенні (фізично однорідні) і гетерогенні (фізично неоднорідні), ізольовані (замкнуті) і неізольовані (незамкнуті).

Система, що складається з певної кількості простої або складної речовини, називається **простою**. Якщо система складається з двох чи більше простих або складних речовин, то вона називається **складною**.

Прикладами складних систем можуть слугувати:



Система, в якій немає поверхні поділу, називається **однорідною або гомогенною**. Якщо система складається з декількох речовин, між якими є поверхня поділу, то система називається **неоднорідною або гетерогенною**.

Фазою називають частину системи, відокремлену від інших її частин поверхнею поділу, при переході через яку властивості змінюються стрибком. Прикладом гомогенної системи може слугувати будь-яка газова суміш або розчин декількох речовин в одному розчиннику. Вода і лід, насичений осад з розчином – це приклади гетерогенних систем.

Термодинамічна система називається **неізольованою або незамкнутою**, якщо вона може одержувати або віддавати тепло

в навколишнє середовище і виконувати роботу, а зовнішнє середовище – здійснювати роботу над системою.

Система називається **ізолюваною або замкнутою**, якщо вона не має обміну теплом з навколишнім середовищем, а зміна тиску в системі не впливає на навколишнє середовище і воно не може виконувати роботу над системою.

Властивості будь-якої термодинамічної системи визначаються її параметрами або незалежними змінними.

В якості основних параметрів системи обирають такі, які можуть бути безпосередньо виміряні. До них належать тиск, температура і об'єм. Ці параметри можуть бути пов'язані між собою рівнянням стану.

Стан системи може бути рівноважним і нерівноважним. Якщо термодинамічні параметри з плином часу не змінюються без будь-якої зовнішньої дії на систему, такий стан називається **рівноважним**. Стан є **нерівноважним**, якщо її параметри змінюються при відсутності дії на систему.

Перехід термодинамічної системи з одного стану в інший називається **процесом**. При будь-якому процесі одні параметри системи залишаються незмінними, інші – змінюються. В залежності від того, які параметри при переході системи з одного стану в інший залишаються постійними, процеси поділяються на **ізохорні** (при сталому об'ємі), **ізобарні** (при сталому тиску), **ізотермічні** (при сталій температурі).

До важливіших величин, які характеризують термодинамічні системи, належать внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S та енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) G . Всі ці величини – **функції стану**. Вони залежать тільки від початкового і кінцевого стану системи і не залежать від шляху до процесу.

Внутрішня енергія і ентальпія системи

Внутрішня енергія системи (U) - це її повна енергія, яка складається з кінетичної і потенціальної енергії молекул, атомів, атомних ядер і електронів без потенціальної та кінетичної енергії системи як цілого.

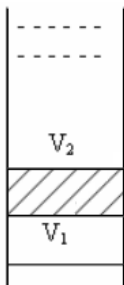
Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити неможливо, можна визначити тільки її зміну при переході системи з одного стану (1) в інший (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

ΔU не залежить від шляху переходу, а залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи, які визначаються тиском, об'ємом і температурою.

Якщо газ знаходиться в циліндрі з поршнем, то при підведенні теплоти Q газ нагрівається (збільшується його внутрішня енергія від U_1 до U_2) і розширюється (відбувається робота A при переході системи з початкового в кінцевий стан).

$Q = \Delta U + A$ – це математичний вираз першого закону термодинаміки, який в цьому випадку має таке формулювання: підведена до системи теплота Q використовується на збільшення внутрішньої енергії системи U і на виконання зовнішньої роботи A .



Перший закон термодинаміки – це закон збереження енергії. Але термодинаміка розглядає переважно дві форми, у вигляді яких відбувається перетворення енергії – теплоту і роботу. Саме тому перший закон термодинаміки і встановлює співвідношення між тепловою енергією (Q) і роботою (A) при зміні загальної енергії системи.

Тоді $Q = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + A$. При сталому тиску робота розширення газу A дорівнює $P(V_2 - V_1)$. Підставимо значення A в попереднє рівняння і одержимо:

$$Q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Суму $U + PV$ називають **ентальпією** і позначають H : $H = U + PV$.

Ентальпія – це енерговміст системи, що включає внутрішню енергію і роботу.

Більшість хімічних процесів відбувається при сталому тиску. Це ізобарні процеси. Тепловий ефект при ізобарному процесі Q_p дорівнює зміні ентальпії ΔH : $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Для ізобарного процесу $\Delta H = \Sigma H_{\text{ПРОД.}} - \Sigma H_{\text{ВИХ.Р.}}$

Для ізохорного процесу тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U;$$

$$\Delta U = \Sigma U_{\text{ПРОД.}} - \Sigma U_{\text{ВИХ.Р.}}$$

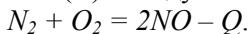
Теплові ефекти реакцій

Сутність хімічних реакції полягає в розриві зв'язків у вихідних речовинах і виникненні зв'язків в продуктах реакцій. Оскільки утворення зв'язків відбувається з виділенням енергії, а розрив – з поглинанням, то хімічні реакції супроводжуються енергетичними ефектами. Якщо зв'язки, що руйнуються у вихідних речовинах слабші, ніж ті, що утворюються в продуктах реакції, то енергія виділяється, і навпаки. Найчастіше енергія виділяється і поглинається у формі теплоти.

За ознакою виділення чи поглинання теплоти реакції поділяються на екзотермічні і ендотермічні.

Екзотермічні — це реакції, що відбуваються з виділенням теплоти. Наприклад, реакція утворення гідрогенхлориду з водню і хлору: $H - H + Cl - Cl = 2 H - Cl + Q$. Виграш енергії, обумовлений утворенням двох зв'язків $H-Cl$, перевищує витрату енергії на розрив зв'язків $H - H$ і $Cl - Cl$.

Ендотермічні — це реакції, що відбуваються з поглинанням енергії з навколишнього середовища. Наприклад, реакція утворення нітроген(II) оксиду з азоту і кисню:

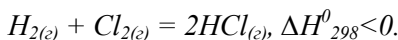


Кількість виділеної або поглинутої теплоти називають **тепловим ефектом реакції**. Рівняння хімічної реакції з вказанням тепловим ефектом називають **термохімічним рівнянням**.

Тепловий ефект реакції залежить від температури і тиску, тому домовились його відносити до тиску $p = 101325 \text{ Па}$ і температури $298,15 \text{ K}$ (25° C). В термохімічних рівняннях вказують стан реагуючих речовин: кристалічний (к), рідкий (р), газоподібний (г), розчинний (розч.) тощо. Тепловий ефект

позначають через ΔH , виражають в кДж і відносять до тієї кількості моль речовини, яке визначене рівнянням реакції. Можна застосовувати дробові коефіцієнти для вираження теплового ефекту в кДж/моль. У ендотермічних процесах знаки теплових ефектів вважаються додатними ($\Delta H > 0$), у екзотермічних від'ємними ($\Delta H < 0$).

Якщо всі продукти реакції і вихідні речовини знаходяться в стандартних станах ($p = 101325\text{Па}$ і $T = 298\text{К}$), то ΔH називають **стандартною ентальпією процесу** і позначають ΔH^0_{298} . Тоді для екзотермічної реакції термохімічне рівняння записують так:



Для ендотермічної реакції термохімічне рівняння буде мати вигляд:



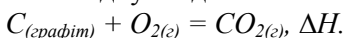
Якщо пряма реакція відбувається з виділенням теплоти, то зворотна буде проходити з поглинанням теплоти, і навпаки.

Виділення або поглинання енергії при перебігу хімічних реакцій вказує на зміну внутрішньої енергії системи.

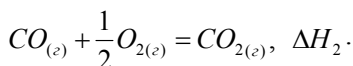
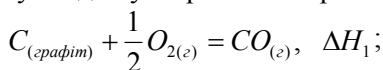
Термохімічні розрахунки ґрунтуються на **законі Гесса** (1840 р.) і наслідку з нього.

Закон формулюється так: тепловий ефект (зміна ентальпії) реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів реагуючих речовин і не залежить від проміжних стадій процесу.

Сутність закону Гесса можна проілюструвати на прикладі процесу окиснення графіту до карбон(IV) оксиду CO_2 . Цей процес може відбутись в одну стадію:



або через проміжну стадію утворення і згоряння CO :



За законом Гесса при однакових температурі і тиску теплові ефекти прямого згоряння графіту в CO_2 або через проміжну стадію утворення CO рівні: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Закон Гесса дозволяє обчислити тепловий ефект реакції, оскільки його не завжди можна визначити експериментально. Так, при згорянні графіту одержується суміш CO і CO_2 , тому визначити тепловий ефект утворення CO практично неможливо, але його легко визначити з рівняння: $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$.

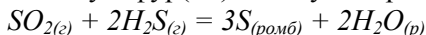
Наслідок з закону Гесса формулюється так: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій (теплот) утворення ($\Delta H_{утв.}$) продуктів реакції і сумою ентальпій (теплот) утворення вихідних речовин (з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{утв. (прод.)} - \sum \Delta H_{утв. (вих.р.)}$$

Так, для реакції $mA + nB = pC + qD$.

$$\Delta H = (p\Delta H_{утв.}C + q\Delta H_{утв.}D) - (m\Delta H_{утв.}A + n\Delta H_{утв.}B).$$

Ентальпією (теплотою) утворення називається тепловий ефект реакції утворення одного моль речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов ($p = 101325 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$). Стандартні ентальпії (теплоти) утворення позначаються $\Delta H^0_{утв., 298}$, часто обидва нижні індекси опускаються. Ентальпії (теплоти) утворення простих речовин, стійких при стандартних умовах, приймаються рівними нулю. Стандартні ентальпії (теплоти) утворення деяких речовин наведені в довідкових таблицях. За допомогою таблиць і наслідку з закону Гесса можна обчислити тепловий ефект будь-якої реакції. Наприклад, для реакції взаємодії сульфур(IV) оксиду з гідрогенсульфідом



у відповідності з наслідком з закону Гесса запишемо:

$$\Delta H^0_{x.p.} = (3\Delta H^0_{утв.}S_{(ромб)} + 2\Delta H^0_{утв.}H_2O_{(p)}) - (\Delta H^0_{утв.}SO_{2(c)} + 2\Delta H^0_{утв.}H_2S_{(c)}).$$

Підставивши табличні дані, (див.додаток, таблиця 1), одержимо:

$$\Delta H^0_{x.p.} = (3 \cdot 0) - 2 \cdot 285,84) - (-296,9 - 2 \cdot 20,15) = -234,48 \text{ кДж}.$$

Для простих речовин $\Delta H^0_{утв.} = 0$.

Поняття про ентропію

Хімічні реакції відбуваються як із зменшенням H (це екзотермічні реакції, для них $\Delta H < 0$), так із збільшенням H (це

ендотермічні реакції, для них $\Delta H > 0$). Але є процеси, які відбуваються, коли $\Delta H = 0$. Наприклад, змішування газів. Припустимо, що два не взаємодіючих між собою гази гелій і неон у посудині відділені один від одного перетинкою і знаходяться під однаковим тиском. Якщо видалити перетинку, то почнеться взаємна дифузія газів. Процес буде відбуватись самовільно і закінчиться при рівномірному розподілі молекул He і Ne по всьому об'єму. Однак, зворотний процес неможливий. Рухаючою силою змішування газів є намагання перейти в ймовірніший неупорядкований стан.

Для оцінки ступеня неупорядкованості в системі введена функція, названа **ентропією**. Вона позначається S .

В системах, в яких $\Delta H = 0$, самовільно відбуваються процеси в напрямку більшої неупорядкованості, тобто збільшення ентропії.

В цьому випадку зміна ентропії $\Delta S > 0 (\Delta S = S_2 - S_1)$. Це одне з формулювань другого закону термодинаміки.

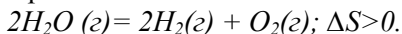
Ймовірність стану системи W характеризують її наступним логарифмом:

$$S = k \ln W,$$

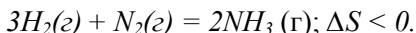
де S – ентропія, $k = R/N_A$, де R – універсальна газова стала, N_A – стала Авогадро, W – ймовірність стану системи, тобто число мікростанів, через які відбувається даний макростан речовини. Макростан – це стан речовини, що характеризується певними значеннями її макроскопічних властивостей (температура, тиск, об'єм тощо); мікростан – стан речовини, що характеризується певним станом кожної частинки (ФО). Макростан відповідає великому числу різних мікростанів. Той чи інший макростан системи тим більше ймовірний, чим більшим числом мікростанів він може здійснитись. Абсолютне значення ентропії можна визначити експериментально. Її розмірність Дж/(моль • К).

Наведемо приклади, що ілюструють поняття ентропії як кількісної міри безладдя.

Якщо реакція відбувається із збільшенням числа молекул, то хаос в системі зростає:



Якщо, навпаки, то ентропія зменшується:

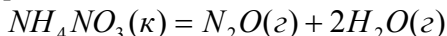


Всі процеси, що супроводжуються зменшенням порядку в системі, супроводжуються збільшенням ентропії. Це розчинення кристалів, плавлення, підвищення температури тощо. І, навпаки, процеси, що відбуваються із збільшенням впорядкованості, супроводжуються зменшенням ентропії. До них належить конденсація, кристалізація, полімеризація, зниження температури тощо.

В розрахунках застосовують стандартні ентропії S_{298}^0 , визначені при 298 К і 101325 Па, (див. додаток, таблиця А.1). Для обчислення ΔS_{298}^0 користуються наслідком з закону Гесса: зміна ентропії хімічної реакції дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин (з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$\Delta S_{298\text{х.р.}}^0 = \sum (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (S_{298}^0)_{\text{вих.р.}}$$

Так, для реакції



у відповідності з наслідком з закону Гесса запишемо:

$$\Delta S_{298}^0 = (S_{298}^0 N_2O(z) + 2S_{298}^0 H_2O(z)) - S_{298}^0 NH_4NO_3(\kappa).$$

Підставивши табличні дані (див. додаток, табл. А.1), одержимо:

$$\Delta S_{298}^0 = (219,9 + 2 \cdot 188,7) - 151 = 446,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

На відміну від ентальпії утворення ентропія простої речовини, яка навіть знаходиться в кристалічному стані, не дорівнює нулю. Це пояснюється тим, що при температурі, яка відрізняється від абсолютного нуля, макростан кристалу може бути реалізований не єдиним мікростаном, а великим числом рівноімовірних мікростанів.

Енергія Гіббса

Внутрішня енергія складається з двох частин: 1) з вільної енергії, що може бути перетворена в роботу; 2) із зв'язаної енергії, яка не може бути перетворена в роботу.

Вільну енергію системи при сталих тиску і температурі називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом або енергією Гіббса і позначають G** .

В природі самовільно відбуваються без затрати роботи тільки ті процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії. Якщо енергія Гіббса системи в початковому стані G_1 , а в кінцевому G_2 , то самовільний перехід із стану 1 в стан 2 можливий за умови $G_1 > G_2$ і $\Delta G < 0$. Енергія Гіббса є функцією стану, тому для обчислення ΔG хімічних реакцій користуються наслідком з закону Гесса: зміна енергії Гіббса хімічної реакції дорівнює різниці між сумою енергій Гіббса утворення продуктів реакції і сумою енергій Гіббса утворення вихідних речовин (з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів).

Обчислюють ΔG найчастіше за стандартних умов ($P = 101325$ Па, $T = 298$ К) і позначають ΔG_{298}^0 (див. додаток, табл. А.1). Розмірність ΔG_{298}^0 – кДж/моль; ΔG_{298}^0 утворення найбільш стійкої модифікації простої речовини приймають за нуль. Енергія Гіббса пов'язана з ентальпією H , ентропією S і температурою T виразом: $G = H - TS$ або $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Напрямок перебігу хімічних реакцій

Здатність речовин до хімічної взаємодії називають **хімічною спорідненістю**. Мірою хімічної спорідненості є зміна вільної енергії Гіббса. Хімічна спорідненість визначається конкуруючим впливом ентальпійного (ΔH) і ентропійного ($T\Delta S$) чинників.

З рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ випливає, що в залежності від співвідношення між ΔH і $T\Delta S$ визначається знак зміни енергії Гіббса і можна встановити напрямок хімічних реакцій. Реакція самовільно відбувається в прямому напрямку, якщо $\Delta G < 0$ при $P = const$ і $T = const$. Зменшення енергії Гіббса супроводжується зростанням ентропійного ($T\Delta S$) і зменшенням ентальпійного (ΔH) чинників.

Якщо $\Delta G > 0$ при $P = const$ і $T = const$, то реакція в прямому напрямку самовільно не відбувається, тому що супроводжується збільшенням ентальпійного і зменшенням ентропійного чинників. Реакція можлива тільки в зворотному

напрямку. Якщо $\Delta G = 0$ при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$, то система знаходиться в **стані рівноваги**.

Можливі також три граничні випадки:

1. $T = 0$; $\Delta S = 0$ і $(T\Delta S) = 0$, тоді $\Delta G = \Delta H$. Реакція можлива при невисоких температурах, коли $\Delta H \gg T\Delta S$.

2. $\Delta H = 0$, тоді $\Delta G = (-T\Delta S)$. Хімічна спорідненість визначається ентропійними змінами.

3. $\Delta G = 0$, тоді $\Delta H = T\Delta S$, що відповідає хімічній рівновазі.

Але для більшості процесів ентальпійний чинник (ΔH) і ентропійний чинник ($T\Delta S$) не дорівнюють нулю.

Коли $\Delta H \ll 0$ і $T\Delta S \gg 0$, здатність речовин до хімічної взаємодії максимальна. При $\Delta H > 0$ і $T\Delta S < 0$, самовільно процес не відбувається.

В таблиці 3 показана можливість (або неможливість) самовільного перебігу реакції при різних комбінаціях знаків ΔH і ΔS .

Якщо для будь-якої реакції $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), а $\Delta S > 0$, то з рівняння $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ випливає, що $\Delta G < 0$. Це значить, що самовільний перебіг реакції можливий при будь-яких температурах.

Якщо $\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0$, то реакція можлива за умови, що член ΔH більший за модулем, ніж член $T\Delta S$.

Оскільки абсолютне значення ентропійного чинника з ростом температури збільшується, то умова перебігу реакції буде виконуватись при досить низьких температурах. Отже, при низьких температурах імовірнішим є самовільний перебіг екзотермічних реакцій, навіть якщо ентропія системи зменшується.

Як видно з таблиці, при високих температурах найбільш можливим є перебіг реакцій, які супроводжуються зростанням ентропії, в тому числі і ендотермічних.

Слід додати, що від'ємне значення ΔG тієї або іншої реакції вказує тільки на можливість її перебігу. Реакція може при цьому не спостерігатись через те, що швидкість її може бути дуже мала. Тоді, незважаючи на додержання умови $\Delta G < 0$, реакція практично не відбувається. У цих випадках для

збільшення швидкості реакції слід підібрати каталізатор. Особливо часто це спостерігається при низьких температурах.

Таблиця 3

Напрямок перебігу реакцій при різних знаках ΔH і ΔS

Знак зміни функції			Можливість (неможливість) самовільного перебігу реакції	Приклад реакції
	ΔS	ΔG		
-	+	-	Можливий при будь-яких температурах	$2Na(\kappa) + 2H_2O(p) =$ $= 2NaOH(p) + H_2(\varepsilon);$ $\Delta H^0 = -368 \text{ кДж};$ $\Delta S > 0$
+	-	+	Неможливий при будь-яких температурах	$2KCl(\kappa) + 3O_2(\varepsilon) =$ $= 2KClO_3(\kappa);$ $\Delta H^0 = 98 \text{ кДж};$ $\Delta S < 0$
-	-	\pm	Можливий при досить низьких температурах	$4HCl(\varepsilon) + O_2(\varepsilon) =$ $= 2H_2O(\varepsilon) + 2Cl_2(\varepsilon);$ $\Delta H^0 = -118 \text{ кДж};$ $\Delta S < 0$
+	+	\pm	Можливий при досить високих температурах	$CaCO_3(\kappa) = CaO(\kappa) +$ $+ CO_2(\varepsilon);$ $\Delta H^0 = +179 \text{ кДж};$ $\Delta S > 0$

Швидкість хімічних реакцій в гомогенній і гетерогенній системах

Хімічні реакції відбуваються з різними швидкостями. Існують вибухові реакції, швидко відбуваються реакції в розчинах електролітів. Органічні речовини, навпаки, реагують між собою дуже повільно. Є дуже багато реакцій, швидкість яких настільки мала, що з нею можна не рахуватись. Наприклад, взаємодія кисню з воднем при звичайній температурі.

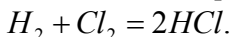
Вчення про швидкість і механізм хімічних реакцій називається **хімічною кінетикою**. Воно має дуже велике практичне і теоретичне значення. Від швидкості реакції в різних технологічних процесах залежить продуктивність апаратури, перебіг тих або інших біологічних процесів, ефективність дії на живий організм різних лікарських препаратів.

Щоб одержати в одиницю часу максимальний вихід продукту, необхідно максимально збільшити швидкість реакцій, що лежать в основі того чи іншого хімічного процесу. З іншого боку, небажані процеси, наприклад корозію металів, необхідно сповільнювати. Саме тому вивчення законів хімічної кінетики, які відкривають шлях до свідомого регулювання швидкостей реакцій, має надзвичайно важливе значення для практики.

Управління хімічними процесами є головним завданням хімічної кінетики.

Розглянемо перебіг хімічної реакції і її швидкість в гомогенній і гетерогенній системах.

Якщо реакція відбувається в гомогенній системі, то вона проходить в усьому об'ємі системи. Наприклад,



Якщо реакція відбувається між речовинами, які утворюють гетерогенну систему, то вона може проходити тільки на поверхні поділу фаз.

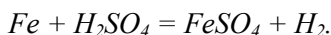
Визначальною ознакою всіх гетерогенних процесів є їх складність та багатостадійність. Будь-яка гетерогенна реакція складається щонайменше з трьох стадій. Перша стадія – це перенос реагуючих речовин до поверхні поділу фаз, тобто до зони реакції. Другою стадією є сама хімічна реакція. Третя

стадія полягає у відведенні продуктів реакції з зони, де ця реакція відбувається.

Отже, швидкість будь-якої гетерогенної реакції складається з швидкості самої реакції і швидкостей підведення реагуючих речовин до межі поділу фаз і відведення їх від неї, головним чином, шляхом дифузії.

Оскільки в гетерогенних процесах взаємодія відбувається на поверхні поділу фаз, то для таких процесів велике значення має площа поверхні фаз, яка залежить від ступеня подрібнення реагуючих речовин. Окрім того, швидкість цих реакцій залежить від швидкості дифузії, тобто від швидкості, з якою молекули газу або розчиненої речовини надходять до зони реакції.

Прикладом гетерогенної реакції може бути розчинення металів в кислотах:



Швидкістю гомогенної реакції називають кількість речовини, що вступила в реакцію або утворилася в результаті реакції за одиницю часу в одиниці об'єму системи:

$$v_{ГОМ.} = \Delta n / V \Delta \tau; \Delta C_M = \Delta n / V, \text{ тоді } v_{ГОМ.} = \Delta C_M / \Delta \tau,$$

n – кількість речовини; C_M – молярна концентрація; V – об'єм системи; $\Delta \tau$ – проміжок часу.

Швидкістю гетерогенної реакції називають кількість речовини, що вступила в реакцію або утворилася в результаті реакції за одиницю часу на одиниці площі поверхні фази:

$$v_{ГЕТ.} = \Delta n / S \Delta \tau,$$

де S – площа поверхні фази.

До важливих чинників, які впливають на швидкість реакції, належать такі: природа реагуючих речовин, їх концентрація, температура, присутність каталізаторів.

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин

Необхідною умовою хімічної взаємодії речовин є зіткнення частинок (молекул, йонів). Тому швидкість пропорційна кількості співударів частинок реагуючих речовин.

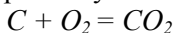
В 1867 році норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге відкрили **закон діючих мас**: при сталій температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до степенів, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам.

Наприклад, $2A + B = A_2B$ – гомогенна реакція.

Тоді $v = k[A]^2 \cdot [B]$,

де $[A]$, $[B]$ – молярні концентрації реагуючих речовин, k – константа швидкості реакції, яка залежить від природи реагуючих речовин, від температури і від присутності каталізаторів, але не залежить від концентрацій речовин.

У випадку гетерогенних реакцій в рівняння закону діючих мас входять концентрації тільки тих речовин, які знаходяться в газовій фазі або в розчині. Концентрація речовини в твердій фазі – стала величина і тому входить в константу швидкості. Наприклад, для реакції горіння вугілля:



закон дії мас запишеться так:

$$v = k' \cdot \text{const}[O_2] = k[O_2],$$

де $k = k' \cdot \text{const}$.

В дійсності реакції відбуваються значно складніше. Одночасне зіткнення трьох молекул малоймовірне. Отже, при перебігу складних реакцій відбуваються послідовні або паралельні процеси, кожний з яких здійснюється при зіткненні двох частинок. В цих випадках закон діючих мас може бути застосований тільки до кожної окремої стадії реакції і не може бути застосований до всієї реакції в цілому.

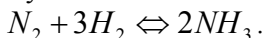
Залежність швидкості реакції від природи речовин і температури

Для того, щоб відбулась реакція, необхідно спочатку розірвати або послабити зв'язки між атомами в молекулах вихідних речовин. На це необхідно затратити певну енергію. Надмірну енергію, яку необхідно надати молекулам для того, щоб їх зіткнення були ефективними, називають **енергією активації**. Виражають енергію активації в кДж/моль. Молекули, які мають таку енергію, називають **активними**. Енергія активації, в першу чергу, залежить від природи

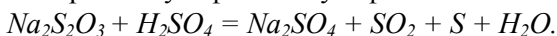
реагуючих речовин (будови молекул) і від реакції, в якій вони беруть участь.

Якщо енергія активації дуже мала (менша за 40 кДж/моль), швидкість такої реакції велика. Прикладом таких реакцій можуть бути йонні реакції в розчинах.

Якщо енергія активації дуже велика (більше за 120 кДж/моль), то це означає, що швидкість такої реакції дуже мала. Прикладом реакції, яка має велику енергію активації, може бути реакція синтезу амоніаку:



Реакції відбуваються з помірною швидкістю, якщо енергія активації 40-120 кДж/моль. Прикладом такої реакції може бути реакція між натрій тіосульфатом і сульфатною кислотою:



Реакції, які потребують для свого перебігу великої енергії активації, починаються з розриву зв'язків між атомами вихідних речовин. При цьому речовини переходять в стан, який називають **активованим комплексом**. Саме для його утворення необхідна енергія активації. Нестійкий активований комплекс існує дуже короткий час. Він розпадається з утворенням продуктів реакції, при цьому енергія виділяється. Прикладом може бути схема реакції синтезу *HJ*:



З ростом температури збільшується не тільки середня кінетична енергія молекул, але одночасно сильно зростає частка активних молекул, здатних до реакції, а це зумовлює зростання швидкості хімічної реакції.

Отже, швидкість хімічної реакції пропорційна числу активних молекул і залежить від величини енергії активації.

Кількісна залежність швидкості гомогенних реакцій від температури може бути виражена **правилом Вант-Гоффа**. У відповідності з цим правилом при підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість гомогенних хімічних реакцій зростає в два-чотири рази. Число, яке показує, в скільки разів

збільшується швидкість хімічної реакції при підвищенні температури на 10° , називають **температурним коефіцієнтом швидкості реакції**. Математично правило Вант-Гоффа може бути виражене так:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\left(\frac{t_2 - t_1}{10}\right)},$$

де v_{t_2} , v_{t_1} швидкість реакції відповідно за температури t_2 і t_1 , γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Температурний коефіцієнт швидкості гетерогенних реакцій більший, ніж гомогенних. Це пояснюється тим, що при підвищенні температури автоматично збільшується концентрація речовини, яка попадає в газову фазу завдяки випаровуванню або розчиненню.

Залежність швидкості реакції від присутності каталізатора

Речовини, які не витрачаються в результаті перебігу реакції, але впливають на її швидкість, називають **каталізаторами**, а зміна швидкості хімічної реакції в присутності каталізатора одержала назву **каталізу**.

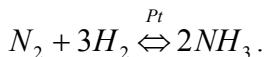
Хімічні реакції, які відбуваються в присутності каталізатора, називаються **каталітичними**.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

У випадку **гомогенного каталізу** каталізатор і реагуючі речовини утворюють одну фазу. Наприклад,

$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO} 2SO_3$. Оксид нітрогену(II) – NO – каталізатор. Усі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в газоподібному стані в одній фазі.

У випадку **гетерогенного каталізу** каталізатор знаходиться в системі у вигляді самостійної фази. Наприклад, синтез амоніаку відбувається в присутності платинового каталізатора:



Каталізатор утворює окрему тверду фазу.

Як при гомогенному, так і при гетерогенному каталізі реакція відбувається через активні проміжні сполуки. Відповідно до цієї теорії каталізатор спочатку утворює з однією з вихідних речовин проміжну сполуку, яка реагує з другою

вихідною речовиною з виділенням каталізатора. Схематично це можна представити так:

$A + B = AB$ (реакція відбувається повільно).

В присутності каталізатора (K) реакція проходить в дві стадії:

$A + K = AK$ (швидко),

$AK + B = AB + K$ (швидко).

При гетерогенному каталізі між каталізатором і реагуючими речовинами є поверхня поділу. Всі реакції відбуваються на поверхні каталізатора. Активність каталізатора залежить від величини і властивостей його поверхні. Для збільшення поверхні каталізатора його звичайно наносять на носій, що має пористу структуру (пемза, азбест тощо).

Деякі речовини знижують активність або повністю дезактивують каталізатор. Такі речовини називаються **каталітичними отрутами**. Такими отрутами, наприклад, є сполуки арсену, ртуті, свинцю, до яких особливо чутливі платинові каталізатори.

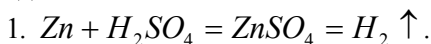
В хімічній промисловості широко застосовуються каталізатори. Добування сульфатної кислоти, синтез амоніаку, переробка нафти і природного газу, одержання синтетичного каучуку, пластмас – все це каталітичні процеси.

В більшості випадків дія каталізаторів пояснюється тим, що вони знижують енергію активації реакції. Реакція проходить через інші проміжні активовані комплекси, для утворення яких потрібно менше енергії, ніж для утворення активованих комплексів, що виникають без каталізатора.

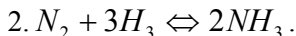
Велику роль відіграє каталіз в біологічних системах. Більшість хімічних реакцій, що відбуваються в крові і клітинах тварин і людини, в травній системі є каталітичними. Каталізатори в цьому випадку називаються **ферментами**. В організмі людини є близько 30000 різних ферментів.

Необоротні і оборотні реакції. Хімічна рівновага

Всі хімічні реакції можна поділити на дві групи: необоротні і оборотні. Необоротні реакції проходять до кінця, а оборотні – не до кінця, тому що вони можуть відбуватись як в прямому, так і в зворотному напрямку. Розглянемо два приклади:



При достатній кількості H_2SO_4 реакція закінчиться, коли весь цинк прореагує. Це необоротна реакція.



Якщо проаналізувати цю систему через деякий час, то в системі буде присутній не тільки продукт реакції (амоніак), але і вихідні речовини (азот і водень). Це оборотна реакція.

Реакцію, яка відбувається зліва направо, називають **прямою**, а справа наліво – **зворотною**.

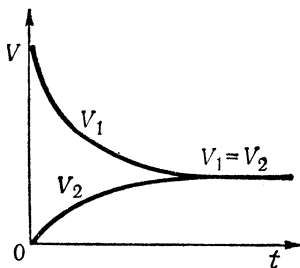
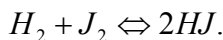


Рис. 20. Зміна швидкості прямої (v_1) і зворотної (v_2) реакцій з часом

Розглянемо її на прикладі гомогенної реакції утворення гідроген йодиду:



Швидкість прямої і зворотної реакції виражається рівняннями:

$$v_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [J_2];$$

$$v_2 = k_2 \cdot [HJ]^2.$$

При рівновазі $v_1 = v_2$, звідки

$$k_1 \cdot [H_2] \cdot [J_2] = k_2 [HJ]^2,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Відношення констант швидкості прямої і зворотної реакцій також є константою:

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

$$\text{Звідси } K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

K – константа рівноваги, стала величина при сталій температурі.

Рівняння константи рівноваги показує, що в умовах рівноваги концентрації всіх речовин, які беруть участь в реакції, зв'язані між собою. Зміна концентрації будь-якої з цих речовин спричиняє зміну концентрацій усіх інших речовин. В результаті встановлюються нові концентрації, але співвідношення між ними знову відповідає константі рівноваги.

У випадку гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які знаходяться в газовій або рідкій фазі. Наприклад, для реакції: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$, константа рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

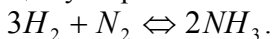
Константа рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і від температури. Від наявності каталізатора вона не залежить. Оскільки каталізатор змінює енергію активації і прямої, і зворотної реакцій на ту саму величину, то на відношення констант їх швидкості він не впливає. Він може лише прискорити встановлення рівноваги.

Порушення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

Система знаходиться в стані рівноваги доти, доки умови залишаються сталими. Якщо змінити одну з умов, за яких встановилась рівновага (концентрацію, температуру або тиск), то відбувається зсув рівноваги в напрямку процесу, який протидіє цій зміні. Це положення має назву – **принцип Ле Шательє**.

Порушення рівноваги внаслідок зміни концентрації будь-якої з речовин, які беруть участь в реакції

Розглянемо реакцію утворення амоніаку з водню і азоту:



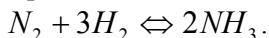
Введемо в систему додатково деяку кількість водню. Згідно з законом діючих мас, збільшення концентрації водню

спричинить збільшення швидкості прямої реакції, тоді як швидкість зворотної реакції не змінюється. Внаслідок цього концентрація водню і азоту буде зменшуватись, що призведе до уповільнення прямої реакції, а концентрація амоніаку буде зростати, що призведе до прискорення зворотної реакції. Через деякий час швидкість прямої і зворотної реакцій знову зрівняються – встановиться нова рівновага.

Отже, при збільшенні концентрації будь-якої з речовин, які беруть участь в реакції, рівновага зміщується в напрямку витрати цієї речовини; при зменшенні концентрації будь-якої з речовин рівновага зміщується в напрямку утворення цієї речовини.

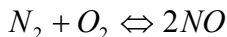
Порушення рівноваги внаслідок зміни тиску

Розглянемо цю ж реакцію між воднем і азотом:



Тиск газу залежить від кількості молекул в даному об'ємі. Одна молекула азоту і три молекули водню (всього 4 молекули) перетворюються в дві молекули амоніаку. Тиск знижується при перебігу прямої реакції і збільшується при перебігу зворотної. При збільшенні тиску рівновага зсувається в бік зменшення числа молекул газів, тобто в бік зниження тиску; при зменшенні тиску рівновага зсувається в бік зростання числа молекул газів, тобто в бік збільшення тиску.

Якщо реакція відбувається без зміни числа молекул газів, рівновага не порушується при зміні тиску. Наприклад, при перебігу реакції:

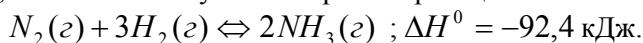


число молекул газів не змінюється, тиск не спричиняє зміщення рівноваги.

Порушення рівноваги внаслідок зміни температури

При підвищенні температури рівновага зміщується в напрямку ендотермічної реакції, а при пониженні – в напрямку екзотермічної реакції.

Так, синтез амоніаку – екзотермічна реакція:



Тому при підвищенні температури рівновага зміщується вліво – в бік розкладання амоніаку, оскільки цей процес ендотермічний.

Навпаки, термічна дисоціація кальцій карбонату – ендотермічний процес:



Тому при підвищенні температури рівновага зміщується вправо – в бік утворення CaO і CO_2 .

Запитання для самоконтролю

1. Поняття про основні термодинамічні функції стану системи: внутрішню енергію, ентальпію, енергію Гіббса.

2. Фактори, які визначають напрям самочинного перебігу хімічних реакцій.

3. Перетворення енергії під час хімічних реакцій.

4. Термохімічні рівняння і термодинамічні розрахунки на їх основі.

5. Швидкість хімічних реакцій. Поняття про гомогенні та гетерогенні системи.

6. Швидкість хімічних реакцій в гомогенних системах. Закон діючих мас.

7. Енергія активації. Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа.

8. Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє.

9. Швидкість хімічних реакцій та хімічна рівновага в гетерогенних системах.

ТЕМА 6. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Істинні розчини

Системи, в яких одна речовина рівномірно розподілена у вигляді частинок різного розміру в іншій, називаються **дисперсними**.

Якщо розмір частинок менший за 1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), то така система називається **істинним розчином**. Це однорідна

(гомогенна) однофазна система, в якій подрібнена речовина знаходиться у вигляді молекул або йонів. Інше формулювання: **розчин** – це гомогенна система, що складається з двох чи більшого числа компонентів, відносні кількості яких можуть змінюватись в широких межах.

Розчини отримують з розчинної речовини і розчинника.

В природі і техніці розчини мають дуже велике значення. Всі природні води, а також найважливіші фізіологічні рідини – кров, лімфа тощо є розчинами. Багато хімічних реакцій відбувається в розчинах. Найбільше значення мають розчини з розчинником рідиною, найчастіше водою.

Розчини займають проміжне положення між механічними сумішами і хімічними сполуками.

Однорідність розчинів і виділення теплоти при розчиненні деяких речовин наближає розчини до хімічних сполук. Склад же розчинів може змінюватись в широких межах. Непостійність складу відрізняє розчини від хімічних сполук і наближає їх до механічних сумішей.

При розчиненні кристала в рідині відділення молекул або йонів від поверхні твердої речовини відбувається за рахунок їх власного коливального руху і притягання з боку молекул розчинника. Молекули або йони, які перейшли в розчин, стикаючись з поверхнею ще нерозчиненої речовини, знову притягаються до неї і входять до складу її кристалів. Через деякий час встановлюється динамічна рівновага, при якій в одиницю часу стільки ж молекул (йонів) розчиняється, скільки виділяється з розчину.

Розчин, який перебуває в рівновазі з розчиненою речовиною, називають **насиченим**.

Ненасиченим називають розчин, в якому за даних умов ще може розчинитись деяка кількість взятої речовини.

Перенасиченим називають розчин, який містить розчиненої речовини більше, ніж це відповідає розчинності цієї речовини при даній температурі. Дуже легко утворюють перенасичені розчини глауберова сіль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, натрій ацетат – вода (1/3) $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Для одержання перенасиченого розчину необхідно спочатку одержати насичений розчин при температурі 90-100°, а потім його обережно охолодити до кімнатної температури.

Кристалізація надлишку розчиненої речовини може відбуватись при внесенні кристалика речовини в розчин або від струсу розчину.

Способи вираження вмісту розчиненої речовини в розчині

Вміст розчиненої речовини в розчині може бути виражений безрозмірними величинами – частками, або відсотками і розмірними – концентраціями.

В хімічній практиці найбільш поширені такі способи вираження складу розчинів:

1. **Масова частка** – відношення (найчастіше у відсотках) маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$C\% = \frac{m_P}{m_{P-H_2O}} \cdot 100\%.$$

Масова частка, виражена у відсотках, показує, скільки грамів речовини міститься в 100 г розчину.

2. **Молярна концентрація** – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} [\text{моль} / \text{л}].$$

Якщо $C_M = 1$ моль/л, розчин називають одномолярним, якщо в 1 л розчину міститься 0,1 моль речовини, то його називають децимолярним, 0,01 моль – сантимольним, 0,001 моль – мілімолярним. Приклади запису молярної концентрації: $C_M(H_3PO_4) = 0,5$ моль /л або $C_M(H_3PO_4) = 0,5$ М.

3. **Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)** – відношення кількості речовини еквівалента розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$C_{H.} = \frac{n_E}{V} = \frac{m}{M_E \cdot V} [\text{моль-екв/л}].$$

Приклади запису: $C_{H.}(H_2SO_4) = 1$ моль-екв/л

або $C_H(H_2SO_4) = 1$ н.

Речовини реагують в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам, тому об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні їхнім нормальним концентраціям:

$$V_1 \cdot C_{H1} = V_2 \cdot C_{H2} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H2}}{C_{H1}}.$$

Це співвідношення використовують для обчислень в об'ємному аналізі.

4. **Моляльна концентрація** – відношення кількості розчиненої речовини до маси розчинника:

$$C_m = \frac{n}{m_{P-KA}} \cdot 1000 = \frac{m_P \cdot 1000}{M_P \cdot m_{P-KA}} \text{ [моль/кг]}.$$

де m_P – маса розчиненої речовини, M_P – молярна маса розчиненої речовини, m_{P-KA} – маса розчинника (г).

5. **Мольна частка** – відношення кількості розчиненої речовини або розчинника до кількості всіх речовин, які складають розчин.

Мольна частка розчиненої речовини (N_2) і розчинника (N_1) відповідно дорівнюють:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

де n_1 – кількість речовини розчинника, n_2 – кількість розчиненої речовини.

6. **Титр розчину T** – маса речовини, що міститься в одному мілілітрі (кубічному сантиметрі) розчину [г/мл]. Наприклад, $T(H_2SO_4) = 0,1$ г/мл. Це означає, що в 1 мл розчину міститься 0,1 г H_2SO_4 .

Теплота розчинення. Гідрати та кристалогідрати

Більшість кристалічних речовин розчиняється в рідинах з поглинанням теплоти, але при розчиненні в воді КОН, безводного купрум(II) сульфату та багатьох інших твердих

речовин, а також всіх газів і деяких рідин (наприклад, H_2SO_4) відбувається виділення теплоти.

Кількість теплоти, яка поглинається або виділяється при розчиненні одного моль речовини, називають **теплотою розчинення** цієї речовини.

Наприклад, при розчиненні амоній нітрату NH_4NO_3 теплота поглинається ($\Delta H = +26,48$ кДж/моль), а при розчиненні калій гідроксиду теплота виділяється ($\Delta H = -55,65$ кДж/моль).

При розчиненні кристалів відбувається їх руйнування, що потребує затрати енергії.

Встановлено, що при розчиненні багатьох речовин їх молекули (або йони) взаємодіють з молекулами розчинника з утворенням сольватів або гідратів, якщо розчинник – вода.

Уявлення про існування в водних розчинах гідратів було обґрунтоване Д. Менделєєвим у 80-х роках XIX сторіччя.

Підтвердженням хімізму процесу розчинення є той факт, що багато речовин виділяється з водних розчинів у вигляді кристалів, які містять так звану кристалізаційну воду – кристалогідратів, наприклад, кристалогідрат купрум(II) сульфату – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (мідний купорос), натрій сульфату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль) тощо.

При розчиненні речовин загальний тепловий ефект складається з теплового ефекту розчинення і теплового ефекту сольватації або гідратації. Оскільки перший з цих процесів ендотермічний, а другий – екзотермічний, то загальний тепловий ефект процесу розчинення може бути як додатним, так і від'ємним.

Розчинність

Розчинністю називають здатність речовини розчинятись в тому чи іншому розчиннику. Мірою розчинності речовини може слугувати вміст її в насиченому розчині. Тому розчинність можна виражати так, як і склад розчину. Але найчастіше розчинність виражають числом одиниць маси безводної речовини, яка може розчинитись при даній температурі в 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину. Цю величину ще називають **коефіцієнтом розчинності**.

Залежність між розчинністю і температурою дуже зручно зображати графічно – у вигляді кривих розчинності. Для побудови кривої розчинності на горизонтальній вісі (абсцис) відкладають температуру, на вертикальній (ординат) – розчинність при відповідній температурі.

При розчиненні твердих речовин встановлюється рівновага: кристал + розчинник \Leftrightarrow насичений розчин $\pm Q$. Застосовуючи принцип Ле Шательє до цієї рівноваги, приходимо до висновку, що в тих випадках, коли речовина розчиняється з поглинанням теплоти, підвищення температури призводить до збільшення її розчинності і, навпаки.

Розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску.

Розчинність більшості рідин також не залежить від тиску, але з підвищенням температури збільшується.

При розчиненні газу в рідині встановлюється рівновага:



При цьому об'єм системи значно зменшується, тому підвищення тиску повинно призводити до зсуву рівноваги вправо, тобто до збільшення розчинності газу. Ця залежність виражається **законом Генрі**: маса газу, який розчиняється при сталій температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу.

Властивості розведених розчинів неелектролітів.

Дифузія і осмос в розчинах

Як вже відомо, в розчинах частинки рівномірно розподілені по усьому об'єму. Наприклад, якщо на концентрований розчин цукру обережно налити шар чистої води, то молекули цукру, перебуваючи в хаотичному тепловому русі, поступово рівномірно розподіляються в усьому об'ємі рідини. Одночасно і молекули води, потрапляючи в розчин цукру, розбавляють його. Обидва ці процеси відбуваються самовільно до того часу, поки не відбудеться повне вирівнювання концентрації цукру в усьому об'ємі розчину.

Самовільний процес переносу речовини, в результаті якого встановлюється рівноважне розподілення концентрацій

внаслідок неупорядкованого теплового руху молекул, атомів, йонів в газах, рідинах або в твердих тілах, називається **дифузією**. Дифузія відбувається і при змішуванні розчинів різних концентрацій, а також в твердих тілах і газах.

Як правило, дифузія частинок відбувається з області більшої їх концентрації в область меншої концентрації. Швидкість дифузії зростає при підвищенні температури і збільшенні градієнта концентрації, тобто зміни концентрації, яка припадає на одиницю відстані, і зменшується при збільшенні в'язкості середовища і радіуса частинок.

Явище дифузії відіграє дуже важливу роль в життєдіяльності організмів, в процесах переміщення поживних речовин і продуктів обміну в тканинних рідинах.

Дифузія може відбуватись також, якщо на межі розчину і чистого розчинника (або двох розчинів різної концентрації) розмістити напівпроникну перетинку-мембрану. Напівпроникні перетинки пропускають тільки молекули розчинника і не пропускають молекули розчиненої речовини. Властивість напівпроникності мають природні плівки (стінки клітин живих і рослинних організмів, стінки кишечника), а також плівки штучного походження (пергамент, целофан, плівки з желатини).

Одностороння самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією в розчин з високою концентрацією називається **осмосом**. Осмос можна спостерігати в спеціальних приладах – осмометрах (рис. 21).

Основна його деталь – осмотична комірка, відділена від посудини з чистим розчинником напівпроникною мембраною, яка пропускає тільки молекули розчинника. Комірку з концентрованим розчином занурюють в посудину з розчинником або менш концентрованим розчином. Через деякий час відмічається значне підвищення рівня рідини в трубі. Пояснюється це тим, що з поверхню мембрани знизу стикається більше молекул розчинника, ніж зверху, тому що зверху частина поверхні зайнята молекулами розчиненої речовини, яка не проходить через мембрану. Тому в одиницю

часу догори переходить значно більше молекул розчинника, ніж в зворотному напрямку.

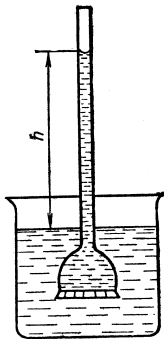


Рис. 21. Схематичне зображення осмометра
(h – висота підйому розчину в трубці осмометра)

Рівень рідини в осмотичній трубці буде підвищуватись, доки гідростатичний тиск стовпчика рідини висотою h не затримає осмос. В цьому випадку зрівноважуються швидкості руху розчинника з зовнішньої посудини в комірку і з комірки в зовнішній розчин. Гідростатичний тиск, який треба прикласти до розчину, щоб затримати осмос, називають **осмотичним тиском**. Він є кількісною характеристикою осмосу.

Вимірявши осмотичний тиск різних розчинів, встановили, що величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини і розчинника. В 1886 р. **Вант-Гофф** – видатний голландський фізико-хімік показав, що для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій залежність осмотичного тиску від концентрації і температури розчину виражається рівнянням:

$$P = C_M RT,$$

де P – осмотичний тиск розчину, Па; C_M – молярна концентрація (молярність), моль/л; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(мольК); T – абсолютна температура розчину.

Як вже відомо, молярність розчину C_M – це відношення кількості розчиненої речовини n до об'єму розчину V (л):

$$C_M = n/V,$$

а кількість речовини дорівнює її масі m , поділеній на молярну масу M , звідси для молярності розчинів маємо:

$$C_M = \frac{m}{MV}.$$

Підставивши це значення C_M в рівняння Вант-Гоффа, одержимо:

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

Осмос має велике значення в процесах життєдіяльності тварин і рослин. Він зумовлює підняття води по стеблу рослини, ріст клітин і багато інших явищ. Осмотичний тиск в клітинах зумовлює їх пружність і еластичність, а також сприяє зберіганню певної форми стебла і листя рослин. Кожна жива клітина має або оболонку, або поверхневий шар протоплазми, які мають властивість напівпроникності. Якщо клітину вмістити в розчин, концентрація якого дорівнює концентрації клітинного соку, то стан клітини не зміниться, тому що осмотичний тиск в клітині і в розчині однакові.

Розчини, які мають за однакових умов однаковий осмотичний тиск, одержали назву **ізотонічних**.

В концентрованих сольових розчинах клітина зморщується (плазмоліз), що зумовлено втратою води в більш концентрований зовнішній розчин, тому що осмотичний тиск зовнішнього розчину вищий, ніж в клітині. Такий розчин має назву **гіпертонічний**.

В розчині, концентрація якого нижча, ніж концентрація клітинного соку, клітина всмоктує воду, що пояснюється нижчим, ніж в клітині, осмотичним тиском розчину. Такі розчини одержали назву **гіпотонічних**.

В техніці широко використовують **зворотний осмос**, наприклад, для очищення стічних вод (під тиском до 10 атм.) та для опріснення морської води (під тиском > 100 атм.). Зараз у світі $\approx 5-10\%$ опрісненої води одержують саме методом зворотного осмосу.

Тиск насиченої пари над розчином

Пара, яка знаходиться в рівновазі з розчином, називається **насиченою**.

Тиск насиченої пари рідини при даній температурі є сталою величиною. Випаровування є ендотермічним процесом, тому, відповідно до принципу Ле Шательє, підвищення

температури зсуває рівновагу в бік подальшого пароутворення, тобто з підвищенням температури тиск насиченої пари збільшується.

Дослід показує, що тиск насиченої пари над рідиною при сталій температурі знижується, якщо в ній розчинити деяку кількість іншої речовини. При розчиненні невеликої кількості деякої речовини в розчиннику ми знижуємо концентрацію розчинника в одиниці об'єму і тим самим зменшуємо число молекул розчинника, які випаровуються з поверхні розчину в одиницю часу. В результаті - тиск над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником. При цьому зниження тиску пари тим більше, чим більша концентрація розчиненої речовини в розчині.

Узагальнюючи результати експериментальних спостережень, французький фізик Рауль (1887 р.) встановив, що тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює його тиску над чистим розчинником, помноженому на мольну частку розчинника в розчині:

$$P = P_0 \frac{n_0}{n_0 + n},$$

де P_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником; P – тиск насиченої пари над розчином; n_0 – число моль розчинника; n – число моль розчиненої речовини.

Це рівняння можна замінити тотожнім:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0}.$$

Відносне пониження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини в розчині. Це і є формулювання **першого закону Рауля**.

Температура замерзання і кипіння розбавлених розчинів

Індивідуальні речовини характеризуються певними температурами переходів з одного агрегатного стану в інший (температура кипіння, температура плавлення, або кристалізації). Так, вода під нормальним атмосферним тиском (101,325 кПа) кристалізується при температурі 0°C і кипить при 100°C .

Наявність розчиненої речовини підвищує температуру кипіння і знижує температуру замерзання розчинника, і тим сильніше, чим більшу концентрацію має розчин. Здебільшого з розчину кристалізується або випає тільки розчинник, внаслідок чого концентрація розчину в ході його замерзання або кипіння зростає. Отже, розчин кристалізується і кипить не при певній температурі, а в деякому температурному інтервалі. Температуру початку кристалізації і початку кипіння розчину називають його **температурою кристалізації і температурою кипіння**.

Різниця між температурами кипіння розчину і чистого розчинника називається **підвищенням температури кипіння розчину** ($\Delta t_{\text{кип}}$). Різниця між температурою замерзання чистого розчинника і розчину називається **зниженням температури замерзання розчину** ($\Delta t_{\text{зам}}$):

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}} - t'_{\text{зам}}$$

де $t'_{\text{кип}}$ і $t'_{\text{зам}}$ – температури кипіння і замерзання розчину; $t_{\text{кип}}$ і $t_{\text{зам}}$ – температури кипіння і замерзання чистого розчинника.

Всяка рідина починає кипіти при тій температурі, при якій тиск насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску. Якщо розчинити у воді яку-небудь речовину, то тиск водяної пари знизиться. Щоб довести тиск пари цього розчину до атмосферного, треба його ще нагріти. Звідси випливає, що температура кипіння розчину завжди вища, ніж температура кипіння чистого розчинника. Аналогічно пояснюється і зниження температури замерзання розчинів.

Вивчаючи замерзання і кипіння розчинів, Рауль (1887 р.) встановив, що для розбавлених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання пропорційні концентрації розчину (**П закон Рауля**):

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m,$$

де C_m – моляльна концентрація (моляльність); E і K – ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, що залежать тільки від природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої

речовини. Для води кріоскопічна стала K дорівнює $1,86^\circ$, а ебуліоскопічна стала $E = 0,52^\circ$.

Найбільш поширені **антифризи** (незамерзаючі рідини для охолодження двигунів) – це водні розчини етиленгліколю $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ різної концентрації. Розчин, в якому масова частка етиленгліколю становить 66,7%, починає замерзати лише при охолодженні до -75°C .

Запитання для самоконтролю

1. Фізичні та хімічні процеси при розчиненні речовини.
2. Способи вираження складу розчинів.
3. Властивості розчинів неелектролітів. Дифузія, осмос, зворотній осмос. Застосування.
4. Закони Вант-Гоффа і Рауля.

ТЕМА 7. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Основні положення теорії електролітичної дисоціації

Результати багатьох експериментів показали, що розчини кислот, лугів і солей не підлягають законам Вант-Гоффа і Рауля. Для них осмотичний тиск, зниження температур замерзання і підвищення температур кипіння завжди більші, ніж розраховані за концентрацією розчинів. Щоб застосувати рівняння $P = C_M RT$ до розчинів з «ненормальним» осмотичним тиском Вант-Гофф ввів у нього поправочний коефіцієнт i , який одержав назву – **ізотонічний**:

$$P = i \cdot C_M RT.$$

Коефіцієнт i обчислили, визначивши експериментально осмотичний тиск, зниження температур замерзання, підвищення температур кипіння розчинів і поділивши ці величини на теоретично обчислені за аналітичними концентраціями. Тоді

$$i = \frac{P_{\text{ЕКСП.}}}{P_{\text{ТЕОР.}}} = \frac{\Delta t_{\text{ЗАМ.ЕКСП}}}{\Delta t_{\text{ЗАМ.ТЕОР}}} = \frac{\Delta t_{\text{КИП.ЕКСП}}}{\Delta t_{\text{КИП.ТЕОР}}}$$

Окрім того, було відомо, що водні розчини кислот основ і солей проводять електричний струм.

Речовини, які проводять електричний струм в розчиненому або розплавленому стані, одержали назву – **електроліти**. Поняття про електроліти вперше ввів англійський фізик Фарадей в 30-х роках XIX сторіччя.

Явище електропровідності електролітів вивчав шведський вчений С. Арреніус (1887 р.), який прийшов до висновку, що при розчиненні в воді солей, основ і кислот молекули їх розпадаються (дисоціюють) на окремі частинки-йони, заряджені протилежними за знаком електричними зарядами. Під дією електричного струму позитивно заряджені йони рухаються до катода, негативно заряджені – до анода, тому і одержали назву катіони і аніони.

Арреніус звернув увагу на зв'язок між електропровідністю кислот, основ і солей і відхиленням їх розчинів від законів Вант-Гоффа і Рауля. Обидві властивості цих розчинів пов'язані із збільшенням числа частинок. З одного боку, в результаті дисоціації електролітів на йони збільшується загальне число частинок в розчині, що призводить до збільшення осмотичного тиску, зміни температур кипіння і замерзання, з другого боку, йони – заряджені частинки, тому надають розчинам здатність проводити електричний струм.

За теорією Арреніуса йони вважались вільними частинками, незалежними від розчинника. В 1891 р. російський вчений І. Каблуков ввів уявлення про гідратацію (в загальному випадку – сольватацію) утворених при дисоціації йонів і тим самим пов'язав теорію електролітичної дисоціації з гідратною теорією розчинів Д. Менделєєва.

Механізм процесу дисоціації

Дисоціюють речовини з йонним і ковалентним полярним зв'язком. Наприклад, кристал солі $NaCl$, молекула кислоти HCl .

Коли кристал солі, ґратка якого утворена з йонів, потрапляє в воду, то його йони притягують до себе полярні молекули води, які орієнтуються біля йонів своїми протилежно зарядженими полюсами. Між йонами і диполями води виникають сили взаємного притягання (йон-дипольна

взаємодія), в результаті зв'язок між йонами послаблюється, відбувається дисоціація на гідратовані йони:

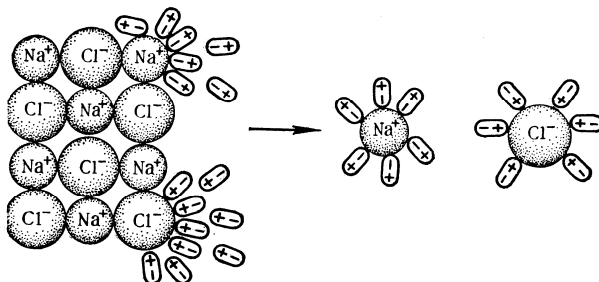


Рис. 22. Схема електролітичної дисоціації натрій хлориду в водному розчині

При дисоціації полярних молекул молекули води притягаються до кінців полярної молекули своїми протилежно зарядженими полюсами (диполь-дипольна – взаємодія) і спричиняють розходження її полюсів – поляризують молекулу. В результаті такої диполь-дипольної взаємодії електронна пара повністю зміщується до атома з більшою електронегативністю, полярна молекула перетворюється в йонну і легко розпадається на гідратовані йони (рис. 23).

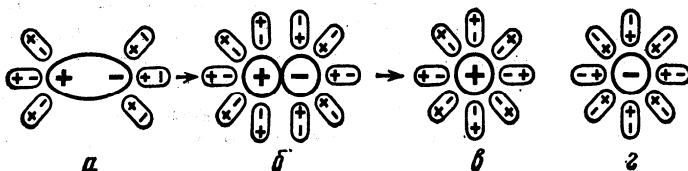
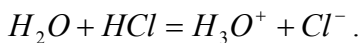
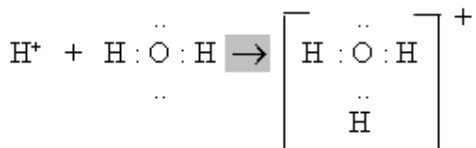


Рис. 23. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули під дією розчинника: *а* – полярна молекула на початку гідратації; *б* – перехід полярної структури в йонну під дією диполів води; *в* – гідратований катіон; *г* – гідратований аніон

Процес дисоціації хлоридної кислоти схематично можна виразити рівнянням:



Йон гідрогену H^+ міцно зв'язується з молекулою води в йон гідроксонію за донорно-акцепторним механізмом:



Для спрощення в рівняннях дисоціації звичайно пишуть формули йонів, а не їх гідратів або сольватів:



Не тільки вода, але і інші рідини, які складаються з полярних молекул, є йонізуючими розчинниками (метанол, етанол, амоніак та інші). Тоді утворюються сольвати йонів.

Ступінь дисоціації. Сила електролітів

В зв'язку з тим, що ізотонічний коефіцієнт завжди виражається дробовими числами, Арреніус ввів поняття ступеня дисоціації, вважаючи, що лише частина електроліту дисоціює в розчині на йони.

Ступінь дисоціації – це відношення числа моль, що розпались на йони, до загального числа моль в розчині:

$$\alpha = \frac{n}{n_0}.$$

Ступінь дисоціації виражають або в частках одиниці, або у відсотках:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \cdot 100\%.$$

Пізніше було встановлено, що електроліти можна поділити на 2 групи: сильні і слабкі. Сильні електроліти в водних розчинах дисоціюють практично повністю, але в їхніх розчинах існує сильна міжйонна взаємодія, яка спричиняє зменшення електропровідності розчину і зменшення визначеного за електропровідністю ступеня дисоціації, який для сильних електролітів називають позірним.

Ту умовну концентрацію йона електроліту, відповідно до якої він поводить себе при хімічних реакціях, називають **активністю** і позначають a :

$$a = f \cdot C_M,$$

де f – коефіцієнт активності, C_M – молярна концентрація йона.

Коефіцієнт активності залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, від концентрації розчину, а також від температури.

З розведенням розчину $f \rightarrow 1$, а $a \rightarrow C_M$.

До сильних електролітів належать майже всі розчинні солі; кислоти H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HClO_4$ тощо; гідроксиди лужних і лужноземельних металів.

До слабких електролітів належить більшість органічних кислот; неорганічні кислоти H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HCN ; основа NH_4OH і малорозчинні основи; вода.

Константа дисоціації

Слабкі електроліти дисоціюють тільки частково, в їх розчинах між йонами і недисоційованими молекулами (ФО для йонних кристалів) встановлюється динамічна рівновага, до якої можна застосувати закони хімічної рівноваги і записати вираз **константи рівноваги**. Бінарний електроліт можна записати КА. Тоді йонну рівновагу для такого електроліту можна виразити так:

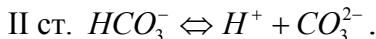


Константа рівноваги для цього оборотного процесу називається **константою дисоціації** і має вигляд:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}.$$

Величина K залежить від природи електроліту і розчинника, а також від температури, але не залежить від концентрації розчину. Чим більше K , тим більшою мірою електроліт дисоціює.

Багатоосновні кислоти, а також багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад:



Дисоціація за I ступенем характеризується константою дисоціації K_1 :

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]},$$

а за другим ступенем – константою дисоціації K_2 :

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$

При ступінчастій дисоціації речовин:

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots (\text{див. додаток таблиця А.2}).$$

Якщо позначити молярну концентрацію електроліту, що дисоціює на два йони, через C_M , а ступінь його дисоціації через α , то концентрація кожного з йонів буде $C_M \alpha$, а концентрація недисоційованих молекул $C_M(1-\alpha)$. Тоді константа дисоціації буде мати вигляд:

$$K = \frac{(C_M \alpha)^2}{C_M(1-\alpha)} = \frac{C_M \alpha^2}{1-\alpha}.$$

Це рівняння виражає **закон розведення Оствальда**. Для розчинів, в яких дисоціація електроліту дуже мала, рівняння Оствальда спрощується. Оскільки в таких випадках $\alpha \ll 1$, то величиною α в знаменнику правої частини рівняння можна нехтувати. Рівняння приймає вигляд:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Це рівняння показує, що ступінь дисоціації слабкого електроліту зростає при розведенні розчину.

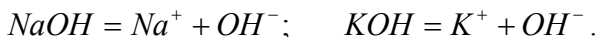
Кислоти, основи, амфотерні гідроксиди і солі з погляду теорії електролітичної дисоціації

При дисоціації будь-якої кислоти утворюються йони гідрогену. Тому всі спільні властивості водних розчинів кислот можна пояснити присутністю гідратованих йонів гідрогену.

Теорія електролітичної дисоціації визначає кислоти як електроліти, які дисоціюють в розчинах з утворенням йонів гідрогену:



Оскільки спільним для всіх розчинів основ є присутність в них гідроксид-йонів, то носієм основних властивостей є гідроксид-йон. Тому з погляду теорії електролітичної дисоціації основи – це електроліти, що дисоціюють в розчинах з відщепленням гідроксид-йонів:

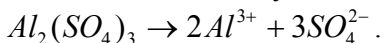


Амфотерні гідроксиди (амфоліти) мають властивості і основ, і кислот, тому взаємодіють з утворенням солей і з кислотами, і з лугами.

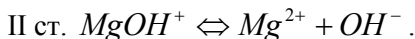
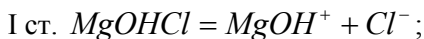
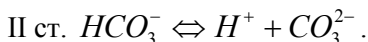
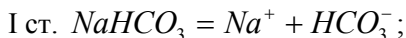
Явище амфотерності пояснюється тим, що в молекулах амфотерних електролітів міцність зв'язку між металом і Оксигеном мало відрізняється від міцності зв'язку між Оксигеном і Гідрогеном. Дисоціація цих молекул можлива у місцях розриву обох зв'язків:



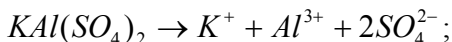
Солі – це електроліти, які дисоціюють на основні і кислотні залишки. Таких йонів, які б були спільними для всіх солей, немає. Тому солі не мають спільних властивостей. Нормальні солі дисоціюють в один ступінь:

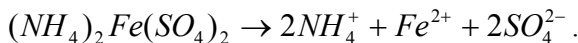


Кислі і основні солі дисоціюють ступінчасто,



Подвійні солі, молекули яких складаються з йонів двох різних металів і кислотного залишку, дисоціюють в один ступінь:



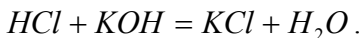
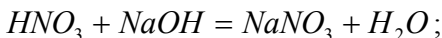


Реакції в розчинах електролітів

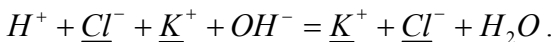
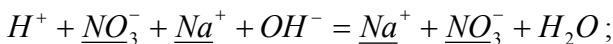
В реакціях обміну в розчинах електролітів можуть брати участь сильні електроліти, слабкі електроліти, тверді речовини і гази. Сутність цих процесів виражається найбільш повно йонно-молекулярними рівняннями.

В таких рівняннях слабкі електроліти, малорозчинні сполуки і гази записують в молекулярній формі, а сильні електроліти – у вигляді йонів.

Наприклад, реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами виражаються такими молекулярними рівняннями:

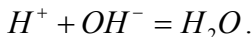


Але ці реакції не показують сутність процесів, що відбуваються в розчинах електролітів, де реакції відбуваються між йонами. Запишемо сильні електроліти у вигляді йонів, а слабкі у вигляді молекул:



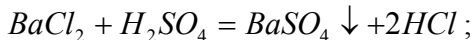
Одержані рівняння називаються йонно-молекулярними.

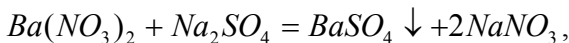
Виключивши з обох частин рівнянь однакові йони, одержимо для обох реакцій однакове скорочене йонно-молекулярне рівняння:



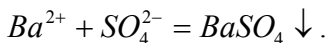
Отже, сутність реакцій нейтралізації сильних кислот сильними основами полягає в утворенні молекул води (малодисоційованої сполуки) з йонів гідрогену і гідроксид-йонів.

Аналогічно реакції між речовинами, одні з яких містять катіони барію (Ba^{2+}), а другі сульфат-аніони (SO_4^{2-}), наприклад:

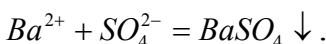
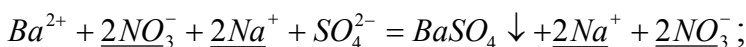
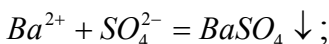
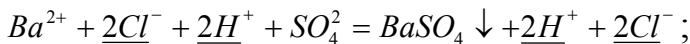




виражаються однаковим скороченим йонно-молекулярним рівнянням утворення малорозчинного електроліту $BaSO_4$:

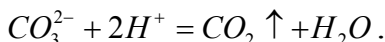
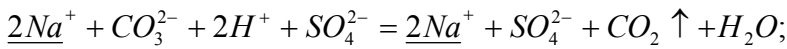
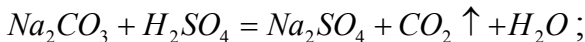


В цьому можна переконатись, написавши йонно-молекулярні рівняння цих реакцій і виключивши однакові йони:

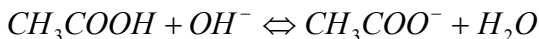


Взагалі реакції обміну в розчинах електролітів є необоротними (проходять до кінця), якщо вихідні речовини – сильні електроліти, а один з продуктів реакції осад, газоподібна малорозчинна речовина або малодисоційована сполука.

Перший і третій випадки ми вже розглянули, розглянемо ще випадок, коли утворюється газоподібна речовина:

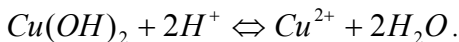
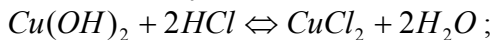


В тих випадках, коли малорозчинні речовини або слабкі електроліти є серед вихідних речовин і продуктів реакції, рівновага зсувається в напрямку утворення найменш розчинних або найменш дисоційованих сполук. Наприклад, при нейтралізації слабкої кислоти сильною основою:



в реакції беруть участь два слабких електроліти – CH_3COOH і вода. Рівновага зсувається в напрямку утворення слабшого електроліту – води. Але до кінця така реакція не проходить: в розчині залишиться деяка кількість молекул CH_3COOH і йонів OH^- . Реакція буде слабколужною.

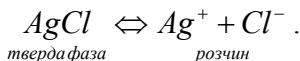
Аналогічно при нейтралізації слабкої основи сильною кислотою в розчині залишиться деяка кількість молекул слабкої основи і йонів H^+ . Реакція буде слабкокислою



Отже, ці реакції є оборотними.

Добуток розчинності

При розчиненні твердого малорозчинного електроліту в розчин переходять не молекули, а йони. Саме тому і рівновага в насиченому розчині встановлюється між твердим електролітом і йонами, які перейшли в розчин. Наприклад, між насиченим розчином і твердим аргентум хлоридом встановлюється рівновага:



Константа цієї рівноваги буде:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$$\text{або} \quad K \cdot [AgCl] = [Ag^+][Cl^-].$$

Концентрація твердого аргентум хлориду є величиною сталою. Отже, і добуток $K \cdot [AgCl]$ є величиною сталою. Тому при певній температурі добуток концентрацій йонів аргентуму і хлорид-йонів буде величиною сталою. Цей добуток концентрацій йонів в насиченому розчині електроліту називають **добутком розчинності** і позначають ДР. Для розглянутого електроліту одержимо:

$$ДР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Отже, добуток розчинності будь-якого малорозчинного електроліту при певній температурі є сталою величиною, яка характеризує його **розчинність**. Чим менше значення ДР, тим менш розчинною є сполука.

Не враховувати коефіцієнти активності і користуватись молярними концентраціями йонів можна тільки для

малорозчинних електролітів через те, що коефіцієнти активності близькі до одиниці тільки в дуже розведених розчинах.

Для більш концентрованих розчинів замість концентрацій йонів необхідно користуватись їхніми активностями в виразі для добутку розчинності.

Зсув йонних рівноваг

У відповідності з принципом Ле Шательє зміна концентрації одного з йонів в насиченому розчині електроліту повинна автоматично призводити до зміни концентрації другого.

Так, наприклад, збільшення в насиченому розчині аргентум хлориду концентрації хлорид-йонів (додавання насиченого розчину натрій хлориду) призводить до зменшення концентрації йонів аргентуму, а збільшення концентрації йонів аргентуму (додавання розчину аргентум нітрату) – до зменшення концентрації хлорид-йонів за рахунок зсуву рівноваги в напрямку утворення кристалів $AgCl$.

Отже, розчинність малорозчинного електроліту зменшується від введення в розчин однойменних йонів.

Якщо в розчині є добре розчинний слабкий електроліт, наприклад, ацетатна кислота, яка дисоціює за схемою:



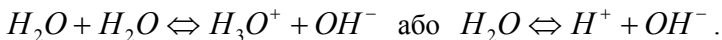
то введення в цей розчин однойменних йонів, наприклад, солі ацетатної кислоти CH_3COONa призводить, у відповідності з принципом Ле Шательє, до зсуву рівноваги в напрямку утворення недисоційованих молекул ацетатної кислоти.

Отже, введення в розчин слабого електроліту однойменних йонів зменшує ступінь дисоціації цього електроліту. І, навпаки, зменшення концентрації одного з йонів спричиняє дисоціацію нової кількості молекул.

Йонний добуток води. Водневий показник

Вода є середовищем, в якому відбуваються різноманітні хімічні процеси. Вона є полярним розчинником і сприяє дисоціації багатьох розчинних в ній речовин. Хімічно чиста

вода є слабким електролітом і подібно до кислот, основ і солей частково дисоціює на йони:



Старанно очищена вода має незначну електропровідність. Константа електролітичної дисоціації води, яка за законом діючих мас виражається рівнянням

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]},$$

при 25° С дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Враховуючи незначний ступінь дисоціації води (з 555 млн молекул тільки одна дисоціює на йони), концентрацію недисоційованих молекул можна вважати сталою: $[H_2O] = const$.

Тоді, рівняння можна представити:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_{H_2O},$$

де K_{H_2O} – **йонний добуток води**. Оскільки в 1 л води знаходиться $1000 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 55,56$ моль H_2O , то, підставивши це значення, а також чисельне значення константи дисоціації води в рівняння, одержимо:

$$K_{H_2O} = K[H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \quad (\text{при } 25^\circ \text{C}).$$

Отже, в будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів є величиною сталою:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2.$$

Дослід показує, що дисоціація води – ендотермічний процес, тому у відповідності з принципом Ле Шательє при підвищенні температури рівновага зсувається в бік утворення йонів, і йонний добуток води збільшується. Наприклад, при температурі 60° $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-13,02}$.

Якщо $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л – середовище
нейтральне;

$[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л – середовище
кисле;

$[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л – середовище лужне.

Ступінь кислотності або лужності розчину виражають водневим pH і гідроксидним показником – pOH .

Водневим показником pH називають десятковий логарифм концентрації йонів гідрогену, взятий з оберненим знаком:

$$pH = -\lg[H^+].$$

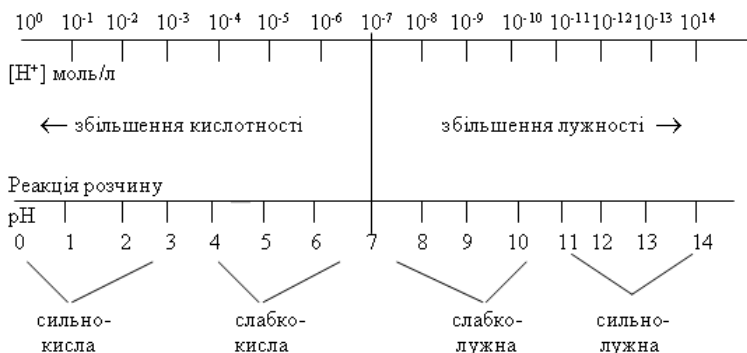
Гідроксидним показником pOH називають десятковий логарифм концентрації гідроксид-йонів, взятий з оберненим знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Поняття «водневий показник» було введено датським хіміком Серенсенем в 1909 р. Буква « p » – перша буква датського слова *potenz* – математичний ступінь, буква H – символ Гідрогену.

Для абсолютно чистої води при $25^\circ C$ $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. В кислих розчинах $pH < 7$, в лужних $pH > 7$.

Залежність між концентрацією йонів гідрогену, величиною pH і реакцією розчину можна виразити схемою:



Прологарифмувавши рівняння, помінявши знаки на протилежні і замінивши $-\lg K_{H_2O}$ на pK_{H_2O} , одержимо:

$$pK_{H_2O} = pH + pOH = 14.$$

Кожний йон відіграє особливу роль в різних біологічних процесах, однак йони гідрогену займають особливе положення серед інших. Концентрація йонів гідрогену є однією з найважливіших констант внутрішнього середовища організму. Так, pH крові людини дорівнює 7,36. Найменше відхилення від цього значення веде до серйозних порушень життєдіяльності.

Відношення вищих рослин до pH ґрунту різне. Для кожної рослини встановлена найбільш оптимальна реакція середовища.

Наприклад, для картоплі – 5, для жита – 5-6, для пшениці – 6-7, гороху – 6-7, буряка – 7, кукурудзи – 7 тощо.

Нейтральну реакцію з невеликими відхиленнями мають чорноземи; підзолисті, дерново-підзолисті та болотяні ґрунти мають, як правило, кисле середовище; засолені ґрунти – лужне середовище. Надлишкову кислотність усувають вапном $Ca(OH)_2$, а надлишкову лужність – гіпсом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Обчислення pH для одноосновних кислот і однокислотних основ

1. Сильні одноосновні кислоти дисоціюють на йони повністю, наприклад HCl :



тому $C_M(H^+) = C_M(HCl)$ і $pH = -\lg C_M$ (кислоти).

2. Сильні однокислотні основи (луги) також дисоціюють на йони повністю, наприклад, $NaOH$:



тому $C_M(OH^-) = C_M(NaOH)$ і $pOH = -\lg C_M$ (лугу), а $pH = 14 - pOH$.

3. Для слабких одноосновних кислот процес дисоціації є оборотним, наприклад:



де $C_M(H^+) \neq C_M(CH_3COOH)$, а $C_M(CH_3COO^-) = C_M(H^+)$.

Константа дисоціації для ацетатної кислоти дорівнює:

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{або} \quad K = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]},$$

якщо підставити в вираз замість $C_M(CH_3COO^-)$ рівну їй $C_M(H^+)$.

Якщо α – ступінь дисоціації, то $[H^+] = [CH_3COO^-] = C_M \alpha$, а молярна концентрація недисоційованої ацетатної кислоти дорівнює: $[CH_3COOH] = C_M - C_M \alpha = C_M(1 - \alpha)$.

Підставимо це значення у вираз константи дисоціації і одержимо:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C_M(1 - \alpha)}.$$

$$\text{Якщо } \alpha \ll 1, \text{ то } K = \frac{[H^+]^2}{C_M}, \text{ звідки } [H^+] = \sqrt{K \cdot C_M}.$$

$$\text{Тоді } pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K \cdot C_M} = -\frac{1}{2}\lg K - \frac{1}{2}\lg C_M.$$

Замінімо $-\lg K$ на pK , тоді

$$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}\lg C_M = \frac{1}{2}(pK - \lg C_M).$$

4. Для однокислотної основи, наприклад NH_4OH , процес дисоціації також оборотний:

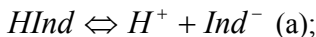


Виконавши аналогічні розрахунки, одержимо:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK - \lg C_M);$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK - \lg C_M).$$

Для вимірювання pH існують різні методи. Наближено можна визначити pH за допомогою спеціальних реактивів-індикаторів. **Індикатори** – це слабкі органічні кислоти або основи, які мають різне забарвлення недисоційованих молекул і йонів. Наприклад,





За принципом Ле Шательє в кислому середовищі в системі (а) рівновага зсувається вліво, в лужному – вправо, в системі (б) – навпаки. В результаті зсуву рівноваги відбувається зміна забарвлення. Найбільш поширені індикатори – метиловий оранжевий, фенолфталеїн, лакмус тощо. Лакмус і фенолфталеїн належать до слабких органічних кислот, а метиловий оранжевий – до слабких основ.

Метиловий оранжевий при pH 3,1 червоний, при pH 4,4 – жовтий, а в інтервалі pH 3,1-4,4 змінює забарвлення від червоного до жовтого. Цей інтервал називається **областю переходу** або інтервалом індикатора. Лакмус змінює забарвлення від червоного до синього в інтервалі pH 5,0-8,0; а фенолфталеїн від безбарвного до малинового в – інтервалі 8,2-10,0. Найбільш універсальний – лакмус. Цим індикатором можна визначити і кисле, і лужне, і нейтральне середовище (табл. 4).

Таблиця 4

Область переходу та характерне забарвлення індикаторів

Індикатор	Область переходу pH	Зміна забарвлення
Метиловий оранжевий	3,1 – 4,4	Червоний – оранжевий – жовтий
Лакмус	5,0 – 8,0	Червоний – фіолетовий – синій
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	Безбарвний – блідо малиновий –малиновий

З точністю до одиниці можна визначити pH за допомогою **універсального індикатора** (суміш індикаторів), а з точністю до 0,01 – приладом **pH -метром**.

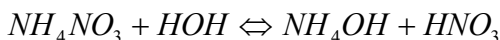
Гідроліз солей

Дослід показує, що реакція середовища в водних розчинах залежить не тільки від наявності в них кислот або лугів, але також і від присутності солей. Деякі солі, розчиняючись у воді, можуть змінювати реакцію середовища. При цьому відбувається хімічна взаємодія між йонами солі і йонами H^+ і OH^- води, яка супроводжується утворенням слабких електролітів, що призводить до зміни pH середовища. **Гідроліз солей** – це обмінна реакція солей з водою, в результаті якої утворюються слабкі електроліти, і, як правило, змінюється pH розчинів.

Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою ($NaCl$, KNO_3), не гідролізуються і не змінюють pH розчину, тому що їх йони – залишки сильних електролітів – не можуть утворювати з йонами води малодисоційовані сполуки.

Гідролізуються солі, утворені сильною основою і слабкою кислотою (Na_2CO_3 , KNO_2), слабкою основою і сильною кислотою (NH_4Cl) або слабкою основою і слабкою кислотою (NH_4NO_2). Солі, утворені слабкими основами і дуже слабкими леткими кислотами, гідролізуються необоротно.

Рівняння реакцій гідролізу записують в молекулярному і йонному вигляді:



молекулярне рівняння



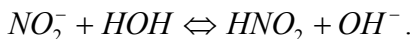
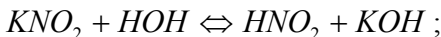
скорочене йонно-молекулярне рівняння

У воді концентрації йонів H^+ та OH^- однакові. При розчиненні в ній амоній нітрату катіони слабкої основи NH_4^+ зв'язуються з йонами OH^- і утворюють слабкий електроліт NH_4OH . Концентрація йонів H^+ в розчині збільшується, середовище стає кислим, $pH < 7$.

Солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою, в воді гідролізуються за катіоном, мають кислу реакцію розчину і належать до гідролітично кислих.

Солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою, наприклад, калій нітрит, зв'язують з води йони гідрогену

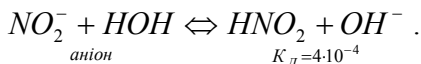
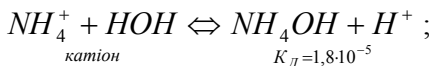
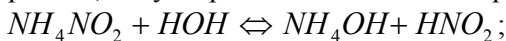
(гідроліз за аніоном). Йони OH^- накопичуються, і розчин стає лужним:



середовище лужне, $pH > 7$

Такі солі – гідролітично лужні.

Якщо сіль утворена слабкою основою та слабкою кислотою, гідроліз відбувається як за катіоном, так і за аніоном, зв'язуються обидва йони води. Внаслідок цього pH розчину мало змінюється, визначається значеннями констант дисоціації слабких електролітів, які утворюються внаслідок гідролізу:



Середовище слабкокислое внаслідок того, що HNO_2 більш сильний електроліт.

Здатність солі гідролізуватись характеризується **константою гідролізу (K_H)**. K_H залежить від констант дисоціації слабких електролітів, які утворюються при гідролізі. Для трьох видів солей, які підлягають гідролізу і утворені: а) слабкою основою; б) слабкою кислотою; в) слабкою основою і слабкою кислотою, K_H буде дорівнювати:

$$\text{а) } K_H = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.}}; \text{ б) } K_H = \frac{K_{H_2O}}{K_{к-ти}}; \text{ в) } K_H = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{к-ти}} .$$

Наприклад, для NH_4NO_3 K_H дорівнює:

$$K_H = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} .$$

Рівновага процесу гідролізу завжди зміщена вліво, тобто в напрямку утворення найбільш слабого електроліту – води ($K_d(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$).

Процес гідролізу характеризується **ступенем гідролізу h** . Це відношення молярної концентрації гідролізованої солі ($C_{M \text{ гідр.}}$) до вихідної молярної концентрації розчиненої солі ($C_{M \text{ вих.}}$):

$$h = \frac{C_{M \text{ гідр.}}}{C_{M \text{ вих.}}} \quad \text{або} \quad h = \frac{C_{M \text{ гідр.}}}{C_{M \text{ вих.}}} \cdot 100\%$$

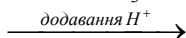
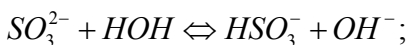
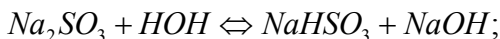
Ступінь гідролізу можна визначити з K_{Γ} та молярної концентрації розчину солі. Наприклад, ступінь гідролізу амоній нітрату в 0,1М розчині при 25° С дорівнює:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \quad \text{або} \quad 7,5 \times 10^{-5} \times 100\%.$$

Ступінь гідролізу солі збільшується з підвищенням температури та розведенням розчину. При 25° С ступінь гідролізу Na_2CO_3 в 0,1М розчині дорівнює 4,62%, а в 0,001М – 36,7%. З метою зменшення ступеня гідролізу розчини треба зберігати концентрованими при низьких температурах.

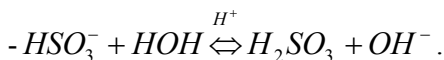
Гідроліз солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами (Na_2CO_3 , Na_2S , Na_3PO_4) або слабкими багатокислотними основами ($CuCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $AlCl_3$), відбувається ступінчасто, але практично проходить за першим ступенем.

І ст.



середовище лужне,
 $pH > 7$.

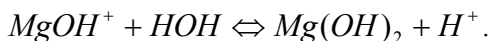
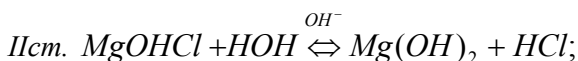
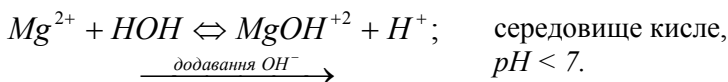
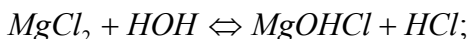
Внаслідок гідролізу солей слабких багатоосновних кислот за 1-им ступенем утворюється кисла сіль. Середовище лужне. Для посилення гідролізу слід додати кислоту, тобто йони H^+ . Тоді за принципом Ле Шательє рівновага зміститься вправо. Зменшиться концентрація OH^- – йонів внаслідок з'єднання їх з добавленими йонами H^+ . Гідроліз відбудеться за II-им ступенем, і утвориться слабка кислота:



Гідроліз солі, утвореної слабкою двокислотною основою, відбувається в два ступені.

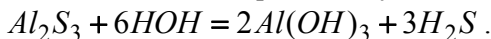
За першим ступенем утворюється основна сіль. Якщо додати розчин лугу, рівновага реакції зміститься вправо, і закінчиться гідроліз утворенням гідроксиду:

I см.



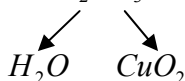
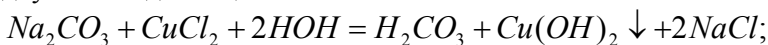
Реакція гідролізу MgCl_2 використовується в будівництві – утворення магнезіального цементу. Кисле середовище захищає від загнивання тирси, яку додають як наповнювач при одержанні магнезіально-цементного каменю-кислотоліту. Він використовується для виготовлення плит, підвіконників, підлог тощо.

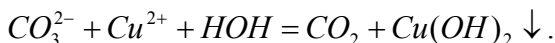
Якщо сіль утворена дуже слабкою основою і дуже слабкою легкою кислотою, то гідроліз відбувається до кінця:



Якщо в воду додати дві солі, одна з яких гідролізує по аніону основою і слабкою кислотою (Na_2CO_3), а друга – по карбону (CuCl_2), то відбувається спільний гідроліз солей.

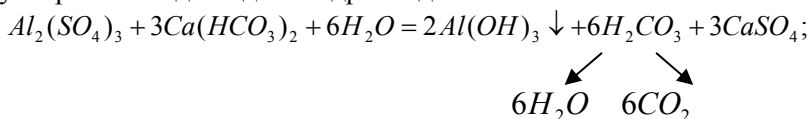
Одна сіль посилює гідроліз другої, і гідроліз кожної солі відбувається до кінця:



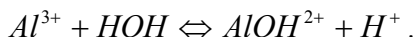


Реакції спільного гідролізу використовують з метою очистки каламутної природної води.

Природна вода завжди містить деяку кількість $Ca(HCO_3)_2$ та $Mg(HCO_3)_2$. Додавання солей алюмінію або феруму(III) призводить до спільного гідролізу, який закінчується утворенням відповідних гідроксидів:



Процеси ґрунтоутворення зв'язані з вивітрюванням материнських гірських порід, їх гідратацією та гідролізом. Йони Al^{3+} в ґрунтовому розчині з'являються внаслідок руйнування алюмосилікатів і при взаємодії з водою знижують pH ґрунтового розчину:



Ґрунтова кислотність, яка спричиняється наявністю йонів H^+ та Al^{3+} , погано впливає на розвиток рослин. В присутності йонів Al^{3+} при низьких значеннях pH йони Ca^{2+} майже не поглинаються ґрунтом.

Отже, гідроліз відіграє велику роль в технологічних процесах, в ґрунтоутворенні, в живих організмах.

Запитання для самоконтролю

1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
2. Ступінь електролітичної дисоціації та його залежність від різних факторів.
3. Сильні та слабкі електроліти.
4. Характеристика розчинів сильних електролітів.
5. Константа дисоціації слабких електролітів. Закон розведення Оствальда.
6. Автоїонізація води. Йонний добуток води.
7. Водневий показник розчинів. Водневий показник як параметр для характеристики властивостей ґрунтів, природних та стічних вод.

8. Електролітична дисоціація кислот, основ, амфолітів, солей.
9. Реакції між електролітами в розчинах. Йонно-молекулярні рівняння.
10. Гідроліз солей.
11. Ступінь та константа гідролізу солі.
12. Роль гідролізу в технологічних процесах, в ґрунтоутворенні, в живих організмах.

ТЕМА 8. ГЕТЕРОГЕННІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Класифікація дисперсних систем

Дисперсними називають гетерогенні системи, що складаються із суцільної, неперервної фази (**дисперсійного середовища**) та розподілених в ній частинок інших речовин (**дисперсної фази**).

Дисперсні системи класифікують за дисперсністю, агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, інтенсивністю взаємодії між ними, відсутністю або утворенням структур в дисперсних системах.

Кількісною характеристикою дисперсності є **ступінь дисперсності D** – величина, обернена розміру (d) дисперсних частинок:

$$D = \frac{1}{d},$$

де d дорівнює або діаметру сферичних частинок, або довжині ребра кубічних частинок, або товщині плівок.

За розмірами частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно діляться на **грубодисперсні** ($d \geq 10^{-6}$ м) та **високодисперсні** ($10^{-9} \leq d \leq 10^{-6}$ м). Високодисперсні системи часто називають колоїдними системами або золями.

Різноманітність дисперсних систем зумовлена тим, що фази, які їх утворюють, можуть бути в будь-якому з трьох агрегатних станів. Агрегатний стан фаз позначають літерами Г

(газ), Р (рідина), Т (тверда речовина), вказуючи цифрою 1 агрегатний стан дисперсійного середовища, цифрою 2 – агрегатний стан дисперсної фази.

В залежності від агрегатного стану дисперсійного середовища і дисперсної фази розрізняють суспензії (зависі), емульсії, аерозолі, піни (див. табл. 5).

Суспензії – це грубодисперсні системи, зависі твердих частинок у рідинах (T_2/P_1). У вигляді суспензій застосовують будівельні матеріали (цементи, глини, тощо), лаки і фарби, засоби боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур.

Емульсіями називають дисперсні системи, що складаються з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких розподілена в іншій у вигляді дуже маленьких крапельок (P_2/P_1). Прикладами емульсій можуть слугувати бензин у воді, олія у воді, молоко.

Дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем називають **аерозолями**. **Тумани** – це аерозолі з рідкою дисперсною фазою (P_2/G_1), а пил, дим – аерозолі з твердою дисперсною фазою (T_2/G_1).

Таблиця 5

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсійного середовища і дисперсної фази

Агрегатний стан дисперсійного середовища	Агрегатний стан дисперсної фази		
	Газовий	Рідкий	Твердий
Газовий	Гомогенна система	Туман P_2/G_1 (аерозоль)	Дим, пил T_2/G_1 (аерозоль)
Рідкий	Піна G_2/P_1	Емульсія P_2/P_1	Суспензія T_2/P_1
Твердий	Тверда піна G_2/T_1	Рідкі включення в твердих тілах P_2/T_1	Тверді включення в твердих тілах T_2/T_1

Піни – це дисперсні системи, що складаються з комірок, заповнених газом і відділених одна від одної рідкими або твердими плівками дуже малої товщини (G_2/P_1 , G_2/T_1).

У твердому дисперсійному середовищі також можуть бути дисперговані рідини або тверді речовини. До системи G_2/T_1 (тверді піни) належать пінопласти, пінобетон, пемза, шлак. Прикладом системи P_2/T_1 є перли, що являють собою кальцій карбонат, у якому диспергована вода. До дисперсних систем типу T_2/T_1 належать будівельні матеріали (наприклад, бетон), сплави, кольорове скло, ряд мінералів.

Дисперсні системи можуть бути вільнодисперсними (аерозолі, розведені емульсії і суспензії) і зв'язанодисперсними – **гелями**. Зв'язанодисперсні системи виникають при контакті частинок дисперсної фази, який призводить до утворення структури у вигляді каркасу або сітки. Порошки, концентровані емульсії і суспензії (пасти), піни, ґрунт – приклади зв'язанодисперсних систем.

Колоїди і колоїдні розчини

Термін «колоїди», що означає «клеєподібні» (від грецького *kola* – клей), був введений в 1861 р. шотландським хіміком Томасом Гремом.

Колоїдні розчини (золі) – це гетерогенні дисперсні системи, в яких колоїдні частинки (розмір 10^{-7} - 10^{-9} м) рівномірно розподілені в рідкому дисперсійному середовищі. Термін «золь» походить від латинського *solutio*, що означає «розчин».

Якщо дисперсійне середовище вода, то золі називають **гідрозолями**, органічна рідина – **органозоль**.

Колоїди дуже поширені в природі і відіграють важливу практичну роль. Дорогоцінне каміння, а також інші мінерали, харчові продукти, одяг, взуття, дим, каламутна вода в природних водоймах, частинки ґрунту – все це колоїдні системи. Такі біологічні рідини, як кров, плазма, лімфа, білки, крохмаль також належать до колоїдів.

Важлива роль колоїдів в промисловості, головним чином, в таких галузях, як добування корисних копалин, переробка

нафти, металургійна промисловість, виробництво різних будівельних матеріалів і пластмас, синтетичного каучуку і гуми, видобування цінних речовин з руд тощо.

Ліюфобні і ліюфільні (молекулярні) колоїди

За характером взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища колоїди поділяють на **ліюфільні** (від грецького *lyo* – розчиняю, *philia* – люблю) і **ліюфобні** (*phobia* – страх, нелюбов).

Ліюфільні колоїди характеризуються інтенсивною взаємодією частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем.

В ліюфобних системах майже повністю відсутня взаємодія між молекулами середовища і частинками дисперсної фази.

Дослідженнями В. Каргіна, С. Ліпатова та інших було доведено, що системи, які раніше називали ліюфільними золями, являють собою істинні розчини високомолекулярних сполук (ВМС).

Визнано доцільним замінити термін «ліюфільні колоїди» або терміном «розчини ВМС» або «молекулярні колоїди».

До ліюфобних колоїдів належать колоїдні розчини металів, їх оксидів, гідроксидів, сульфідів та інших солей.

Прикладом ліюфільних (молекулярних) колоїдів можуть слугувати золі білків, полісахаридів тощо.

Методи одержання і будова ліюфобних колоїдних розчинів

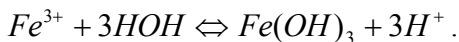
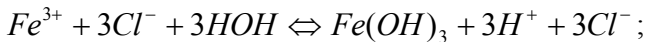
Ліюфобні колоїдні розчини одержують двома методами: дисперсійним і конденсаційним.

Дисперсійний метод полягає в подрібненні грубих частинок дисперсної фази до розмірів колоїдних шляхом механічного розтирання їх з рідиною або в спеціальних колоїдних млинах.

Конденсаційний метод – це об'єднання атомних і молекулярних частинок в значно більші агрегати, яке відбувається при перебігу хімічних реакцій за певних умов. Завдяки дослідженням А.В. Думанського, Н. Пескова, С. Ліпатова, А. Фрумкіна була створена так звана міцелярна

теорія будови колоїдних частинок. Уявлення про міцелярну будову колоїдних частинок поширювалась спочатку на всі системи, однак подальші дослідження показали, що розчини ВМС мають іншу будову. В наш час міцелярна теорія будови колоїдних частинок зберігає своє значення тільки для ліофобних золів.

Ліофобний колоїдний розчин складається з двох частин: міцел і інтерміцелярної рідини. **Міцели** – це окремі частинки, які утворюють дисперсну фазу золя, а інтерміцелярна рідина – це дисперсійне середовище золя, яке містить розчинник і всі інші розчинені в ньому речовини. Наприклад, якщо в киплячу воду вливати при помішуванні розчин ферум(III) хлориду, то утворюється колоїдний розчин ферум(III) гідроксиду $Fe(OH)_3$ внаслідок реакції гідролізу:



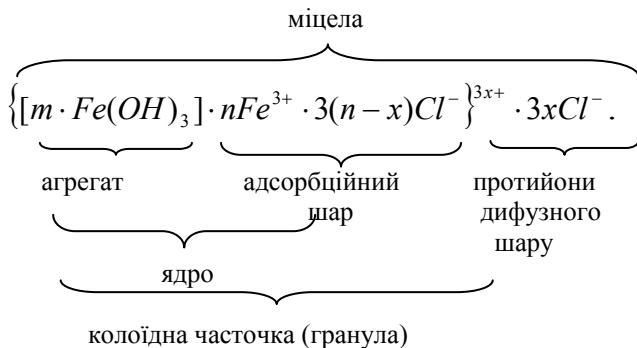
Молекули $Fe(OH)_3$ утворюють ядро колоїдної частинки $[Fe(OH)_3]_m$, де $m = 400-500$ молекул. Ядро може адсорбувати з розчину йони, близькі за природою до його складу, в даному випадку йони Fe^{3+} . (**Адсорбція** – це явище поглинання і концентрування на поверхні поділу фаз молекул або йонів з навколишнього середовища).

Йони, адсорбовані ядром, називають **потенціал-визначаючими**, тому що вони визначають заряд колоїдних частинок.

Ядро колоїдної частинки з адсорбованими потенціал-визначаючими йонами притягає до себе з середовища йони протилежного заряду (Cl^{-}). Ці йони утворюють адсорбційний шар протийонів. Весь цей комплекс переміщується в розчині як єдине ціле і його називають **колоїдною частинкою**. До складу колоїдної частинки входить тільки частина протийонів. Їх називають **зв'язаними**. Інша частина протийонів залишається в дисперсійному середовищі (в рідкій фазі). Ці протийони утворюють дифузний шар, і їх називають **вільними**. Вони надають заряд дисперсійному середовищу. Колоїдну частинку з гідратованими протийонами дифузного шару називають

міцелю, яка вважається структурною одиницею ліофобного колоїдного розчину.

В колоїдному розчині ферум(III) гідроксиду колоїдна частинка і міцела мають такий склад:



Будова міцели ферум(III) гідроксиду може бути представлена схемою (рис. 24).

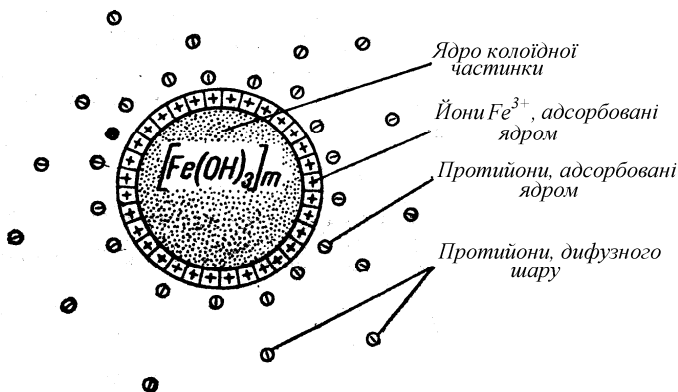
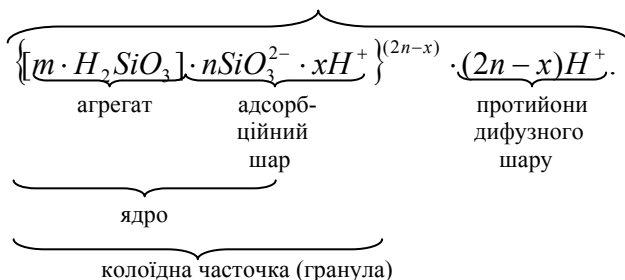


Рис. 24. Схема будови міцели ферум(III) гідроксиду

Колоїдні частки речовин (силікатна кислота, сульфіді металів, кислі барвники тощо) в водному розчині мають від'ємний заряд. Склад колоїдної частинки і міцели силікатної кислоти можна представити так:



Колоїдні частки ферум(ІІІ), кадмій, алюміній, хром(ІІІ) гідроксидів, основних барвників мають додатний заряд.

Кінетична і агрегативна стійкість колоїдних розчинів

Для колоїдних розчинів характерним є рух частинок дисперсної фази, який спричиняється хаотичними ударами з боку молекул середовища, які перебувають в тепловому русі. Його вперше спостерігав шотландський ботанік Броун. Саме тому рух частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі золю називають **броунівським**.

Наслідком кінетичних властивостей колоїдних розчинів є їх кінетична стійкість, яка полягає в тому, що концентрація колоїдних розчинів однакова в усьому об'ємі системи і при правильному зберіганні не змінюється в часі.

Здатність подрібнених систем зберігати властивий їм ступінь дисперсності називають **агрегативною стійкістю**. Якісна особливість колоїдних розчинів – їх агрегативна нестійкість: в колоїдних розчинах самовільно відбуваються процеси в напрямку зменшення сумарної поверхні, які призводять до зменшення дисперсності, тобто до збільшення частинок. Внаслідок цього колоїдні системи термодинамічно нестійкі.

Поняття кінетичної і агрегативної стійкості ввів в науку про колоїдні системи М. Песков (1922 р.).

Будь-яка міцела являє собою агрегат простих молекул, характерний для взятого золю тільки в даний момент і за певних умов. Зміна умов може призвести до зміни його розмірів, до випадання осаду.

Отже, можна говорити тільки про відносну стійкість колоїдних систем. Основними чинниками, які зумовлюють відносну стійкість колоїдних систем, є малі розміри частинок, їх розвинута поверхня, броунівський рух і однойменні заряди, які спричиняють їх взаємне відштовхування.

Наявність електричного заряду у частинок дисперсної фази призводить до їх значної гідратації: полярні молекули води певним чином орієнтуються відносно заряджених частинок і взаємодіють з ними. Гідратна оболонка помітно знижує поверхневу енергію дисперсної фази і тим самим зменшує намагання частинок до укрупнення.

Коагуляція та седиментація

Стійкість золя можна порушити, усунувши однойменний заряд колоїдних частинок і захисну гідратну оболонку. На межі поділу колоїдна частинка – середовище встановлюються дві рівноваги:

протийони в колоїдній частинці \Leftrightarrow протийони в середовищі (1)

вода в колоїдній частинці \Leftrightarrow вода в середовищі (2)

Якщо змістити рівновагу (1) вліво, то збільшиться число протийонів в колоїдній частинці і зменшиться її заряд. Зменшення заряду частинки призведе, в свою чергу, до зменшення числа молекул води в гідратній оболонці колоїдної частинки, тобто до зміщення рівноваги (2) в праву сторону. Стійкість колоїдної системи порушиться. За деяких умов число протийонів в колоїдній частинці може стати таким, що їх заряд повністю нейтралізує заряд потенціалвизначаючих йонів, тобто колоїдна частинка стане незарядженою. Такий стан колоїдної частинки називається **ізоелектричним**. Гідратна оболонка частинки в ізоелектричному стані значною мірою зруйнована. Колоїдні частинки не захищені і при зіткненнях злипаються, укрупнюються.

Процес укрупнення частинок – втрату агрегативної стійкості золю називають **коагуляцією**. Коагуляція золю призводить до втрати його кінетичної стійкості, яка виражається в утворенні осаду. Цей процес називається **седиментацією**.

Оскільки головною умовою стійкості колоїдних розчинів є електричний заряд, то і основним методом їх коагулювання є різні прийоми зняття їх зарядів. Найчастіше з цією метою користуються дією на колоїдний розчин електролітів.

Додавання до колоїдного розчину електроліту призводить до збільшення концентрації протийонів в усіх шарах, в тому числі і в шарі адсорбційних протийонів. Коагулюючою частиною електроліту є той йон, який несе заряд, обернений заряду колоїдної частинки. Наприклад, для коагуляції гідрозоля ферум(III) гідроксиду, частинки якого мають позитивний заряд, коагулюючим йоном електроліту є його аніон.

Найменша концентрація електроліту, що спричиняє коагуляцію за певний проміжок часу і виражена в мілімоль на 1 л (ммоль/л), називається **порогом коагуляції**.

Величина заряду коагулюючого йона обумовлює поріг коагуляції. Коагулююча дія електроліту зростає із збільшенням заряду йона, знак заряду якого обернений знаку заряду колоїдної частинки (**правило Шульце-Гарді**).

Спричинити коагуляцію золю може також додавання до нього іншого золю з протилежним зарядом колоїдних частинок. В цьому випадку коагуляцію називають обопільною, оскільки коагулюють обидва золі.

Пептизація ліофобних золів

Часто продукт коагуляції ліофобних золів може бути знову переведений в зважений стан шляхом обробки його певним електролітом. Так, зкоагульований золь ферум(III) гідроксиду можна повернути в вихідний стан, якщо осад $Fe(OH)_3$ обробити водним розчином ферум(III) хлориду.

Процес переходу осаду в зважений стан під дією зовнішніх чинників одержав назву **пептизації**. Речовини, що сприяють переходу осаду в золь, називають **пептизаторами**. Переважно пептизаторами є електроліти. Однак в деяких випадках пептизуючу дію можуть мати і неелектроліти, наприклад розчинник.

Пептизацію використовують для збільшення тривкості штучно одержаних колоїдних систем, наприклад, при подрібненні речовин в колоїдних млинах.

Тиксотропія

Явище ізотермічного оборотного переходу «*золь* \Leftrightarrow *гель*» одержало назву **тиксотропії** (від грецького *thixis* – торкатись і *trophos* – змінюватись).

Тиксотропія – явище досить поширене, але тиксотропні структури виникають лише при певних концентраціях колоїдних частинок і електролітів.

Якщо до золю ферум(III) гідроксиду додати який-небудь коагулятор, наприклад $NaCl$, в кількості, недостатній для повної коагуляції, в'язкість золю почне збільшуватись і через деякий час він може перетворитись в драглі (гель). При сильному струшуванні гель знову переходить в золь. Однак досить золь залишити на деякий час в спокої, він знову перетворюється в гель.

Властивості і одержання ліофільних (молекулярних) золів

Як вже відомо, до ліофільних колоїдів належать природні і синтетичні високомолекулярні речовини. Їхні молекулярні маси від десяти тисяч до декількох мільйонів. Молекули цих речовин мають розміри колоїдних частинок. Розбавлені розчини високомолекулярних сполук – це істинні розчини, гомогенні системи. Назва «ліофільні колоїди» виникла з помилкового припущення, що сильна взаємодія з середовищем зумовлює відмінність їх від ліофобних колоїдів.

Для одержання розчинів молекулярних колоїдів досить привести суху речовину в контакт з відповідним розчинником. Розчинення молекулярних колоїдів проходить через стадію набухання. Підвищення концентрації молекулярних колоїдних розчинів призводить до драгління, тобто перетворення сильно в'язкого, але текучого розчину в твердopodobні драглі, що зберігають форму. Такі осади називають **гелями**.

Гелі з плином часу змінюють свої властивості – старіють. В процесі старіння на їх поверхні починають з'являтися

крапельки рідини, які потім зливаються, утворюючи суцільну рідку фазу. Відбувається розділення драглів на дві фази – дисперсійну і дисперсну. Такий самовільний процес старіння гелю одержав назву **синерезису**.

Явище синерезису вперше спостерігав Грем в 60-х роках XIX ст., пізніше вивчав С. Ліпатов та інші. Їхні дослідження показали, що синерезис можна спостерігати як у типових колоїдів, так і у високомолекулярних сполук, наприклад, желатина, каучуку, деяких барвників.

Оптичні властивості колоїдних розчинів

В колоїдних системах частинки за своїми розмірами менші за довжину світлової хвилі, тому вони не відбивають світло, внаслідок чого ці системи прозорі. Світлова хвиля огинає частинку, розсіюючи світло в усіх напрямках.

Якщо розглядати шлях світлового променя, який проходить через прозорий колоїдний розчин, збоку на темному фоні, то він стає видимим. Цей оптичний ефект називається **ефектом Фарадея-Тіндаля** (рис. 25). Він спричинений розсіюнням світла частинками дисперсної фази колоїдного розчину. Вперше розсіюння світла дрібними частинками спостерігав М. Ломоносов. Більш детально це явище досліджували М. Фарадей (1857 р.) і його учень Д. Тіндаль (1869 р.), тому воно одержало назву за ім'ям цих вчених.

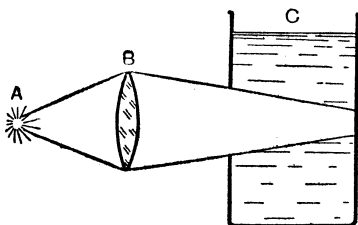


Рис. 25. Ефект Фарадея-Тіндаля

Електрокінетичні явища

В постійному зовнішньому електричному полі колоїдна частинка переміщується до електрода, знак заряду якого протилежний знаку заряду поверхні колоїдної частинки. Цей

перенос колоїдних частинок в електричному полі називають **електрофорезом** (рис. 26, а).

Течію рідини через капілярні системи під впливом різниці потенціалів називають **електроосмосом**. Електроосмотичний перенос рідини направлений до електрода, який має такий самий заряд, як і поверхня капіляра. В цьому випадку в електричному полі рухаються гідратовані протийони, які захоплюють з собою шар води, що до них прилягає (рис. 26, б).

Обидва ці явища відкрив професор Московського університету Ф. Рейс у 1809 р. За допомогою електроосмосу осушують стіни будов, знижують рівень ґрунтових вод при будівництві гідротехнічних споруд.

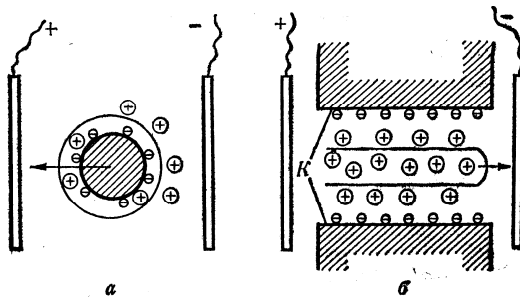


Рис. 26. Схема переміщення колоїдної частинки при електрофорезі (а) і електроосмотичне переміщення рідини крізь капіляр К(б)

Запитання для самоконтролю

1. Класифікація гетерогенних дисперсних систем за різними параметрами.
2. Гетерогенні дисперсні системи: коротка характеристика, ступінь дисперсності.
3. Механізм одержання колоїдних розчинів.
4. Міцелярна будова колоїдних розчинів.
5. Застосування гетерогенних дисперсних систем: коротка характеристика, приклади застосування.
6. Гідрозолі, їх добування і властивості. Ґрунтові колоїди.
7. Будова і заряд колоїдних часточок. Гідрофільні та гідрофобні колоїди.

8. Проблема забруднення гетерогенними дисперсними мікродомішками навколишнього природного середовища та шляхи її вирішення.

ТЕМА 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Перетворення речовин, яке виражається в зміні їх складу і властивостей і відбувається внаслідок їх взаємодії між собою або в результаті дії на них різних видів енергії, називають **хімічною реакцією**.

При вивченні хімічних реакцій необхідно розрізняти поняття «валентність» елемента і його «ступінь окиснення».

Кількісно валентність визначається числом хімічних зв'язків, утворених атомом. Валентність не враховує електронегативність атомів, зв'язаних з даним атомом. Але в сполуках електрони, які утворюють хімічний зв'язок, можуть бути зміщені або частково (у випадку речовин з полярним ковалентним зв'язком), або майже повністю (у випадку утворення йонного зв'язку) від атомів одних елементів до інших. У відповідності з цим було введено поняття ступеня окиснення.

Ступінь окиснення характеризує розподіл електронної густини між зв'язаними атомами. Якщо зв'язані однакові атоми (різниця електронегативностей $\Delta EN = 0$), то електронна густина зв'язуючих їх електронних пар рівномірно розподілена між ними, і ступінь їх окиснення дорівнює нулю. Тому в молекулах простих речовин ступені окиснення атомів дорівнюють нулю. Якщо ж зв'язані різні атоми ($\Delta EN \neq 0$), то електронна густина зміщена до атома з більшою електронегативністю.

Ступінь окиснення вимірюється числом частково або повністю зміщених електронних пар від атома одного елемента до іншого в складній сполуці.

Число притягнутих атомом електронних пар визначає величину його від'ємного ступеня окиснення, число відтягнутих від атома електронних пар – величину його додатнього ступеня окиснення.

Ступінь окиснення – це той умовний заряд атома в сполуці, який обчислений, виходячи з припущення, що речовина складається тільки з йонів.

В більшості сполук ступінь окиснення Оксигену дорівнює -2 (винятки OF_2 , де ступінь окиснення Оксигену $+2$ і пероксиди H_2O_2 , Na_2O_2 , де ступінь окиснення -1).

Для Гідрогену в сполуках з неметалами характерний ступінь окиснення $+1$, в гідридних металів NaH , CaH_2 ступінь окиснення Гідрогену -1).

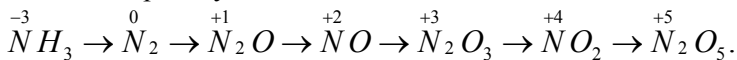
Ступінь окиснення атомів в йонних сполуках за знаком і величиною дорівнює заряду йону. Наприклад, $K^{+1}Cl^{-1}$.

Якщо молекула утворюється за рахунок ковалентного зв'язку, то ступінь окиснення більш електронегативного атома має знак $(-)$, а менш електронегативного $(+)$. Наприклад, $S^{+4}O_2^{-2}$.

Алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в сполуці дорівнює нулю, а в складному йоні – заряду йона. Виходячи з цього, можна легко визначити ступінь окиснення атомів в складних сполуках. Наприклад, для визначення ступеня окиснення Нітрогену в нітратній кислоті позначимо його через x і, помноживши відомі ступені окиснення Гідрогену $(+1)$ і Оксигену (-2) на число їх атомів в сполуці, складемо рівняння: $(+1) \cdot 1 + x + (-2) \cdot 3 = 0$.

З цього рівняння знайдемо, що $x = +5$.

Обчислимо ступінь окиснення Мангану в складному йоні MnO_4^- . Сума всіх ступенів окиснення має дорівнювати заряду йона. Тоді ступінь окиснення визначимо з рівняння: $x + (-2) \cdot 4 = -1$, $x = +7$. Атоми багатьох елементів в сполуках можуть мати різні ступені окиснення. Наприклад, ступінь окиснення Нітрогену може змінюватись від -3 до $+5$:



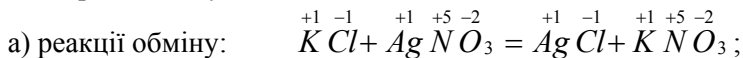
Окисно-відновні реакції

Всі хімічні реакції в залежності від сталості або зміни ступенів окиснення атомів реагуючих речовин можна поділити на два типи:

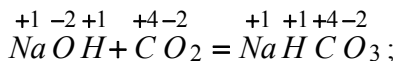
1) реакції без зміни ступенів окиснення атомів реагуючих речовин;

2) реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів реагуючих речовин.

До першого типу належать:



б) деякі реакції сполучення:

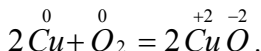


Реакції другого типу називають **окисно-відновними**. Отже, окисно-відновними (ОВР) називають реакції, в яких змінюються ступені окиснення елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

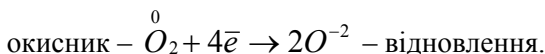
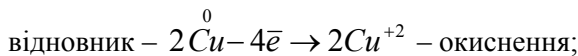
Окисно-відновні процеси належать до найбільш поширених хімічних реакцій.

Сучасна теорія окисно-відновних процесів заснована на таких основних положеннях: **окиснення** – це втрата електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента; **відновлення** – це приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента; **окисник** – це речовина, атоми або йони якої в процесі хімічної реакції приєднують електрони; **відновник** – це речовина, атоми або йони якої віддають електрони.

Розглянемо реакцію взаємодії міді з киснем:



Купрум, втрачаючи електрони, окиснюється і є відновником. Кисень, приймаючи електрони, відновлюється і є окисником:



Загальне число електронів в системі під час хімічних реакцій не змінюється: **число електронів, що віддаються**

молекулами, атомами або йонами відновника дорівнює числу електронів, які приєднуються молекулами, атомами або йонами окисника.

Потенціал йонізації може бути мірою відновлювальної активності атомів елементів.

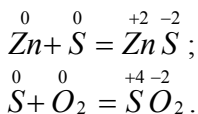
Із зменшенням потенціалу йонізації посилюються відновні властивості атомів елементів.

Спорідненість до електрону – це міра окисної здатності атомів. Із збільшенням спорідненості до електрона посилюються окисні властивості атомів елементів.

Найважливіші окисники і відновники

У атомів металів на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться 1-2 електрони, які вони можуть віддавати, тому метали можуть бути тільки відновниками. До них належать елементи всіх В-підгруп, елементи 1А- і ПА-підгруп, лантаніди та актиніди. Найбільш яскраво відновні властивості виражені у лужних металів.

Для неметалів більш характерним є приєднання електронів. Тому найчастіше вони виступають як окисники. Найбільш активно приєднує електрони Флуор, тому він є найбільш сильним окисником. За ним, у відповідності із електронегативністю, йде Оксиген, атоми якого можуть віддавати електрони тільки атомам Флуору. Інші неметали можуть не тільки приймати, але й віддавати електрони в залежності від партнера. Наприклад, Сульфур може бути окисником при взаємодії з металами і відновником при взаємодії з киснем:



Тільки окисниками можуть бути: 1) позитивно заряджені йони малоактивних металів у вищому ступені окиснення (Fe^{+3} , Sn^{+4} тощо); 2) складні йони і сполуки, які містять атоми металів і неметалів в стані вищого ступеня окиснення ($K \overset{+7}{Mn} \overset{+5}{O}_4$, $H \overset{+5}{N} O_3$, $Cr_2 O_7^{2-}$ – тощо).

Відновниками можуть бути: 1) негативно заряджені йони неметалів (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} тощо); 2) позитивно заряджені йони металів, які можуть підвищувати ступінь окиснення (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} тощо).

Складні йони і молекули, які містять атоми в стані проміжного ступеня окиснення ($Mn^{+4}O_2$, $N^{+3}O_2^-$, $S^{+4}O_3^{2-}$), можуть бути і окисниками, і відновниками в залежності від партнера.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

В окисно-відновних реакціях можуть брати участь тільки окисник і відновник, але частіше реакції такого типу мають складніший характер: в них бере участь ще середовище. В залежності від середовища продукти реакції можуть бути різні. Наприклад, $KMnO_4$ в кислому середовищі відновлюється

до Mn^{+2} , в нейтральному – до $Mn^{+4}O_2$, а в лужному – до $K_2Mn^{+6}O_4$.

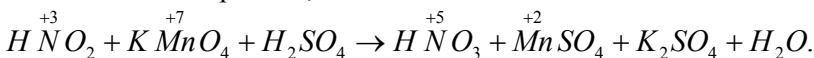
Розглянемо порядок складання рівнянь ОВР за методом електронного балансу на прикладі взаємодії нітритної кислоти з калій перманганатом в кислому середовищі.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій рекомендується дотримуватись такого порядку.

1. Скласти схему реакції, вказавши вихідні речовини і продукти реакції:

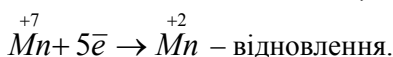
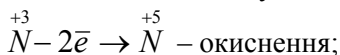


2. Визначити і записати ступені окиснення атомів, які змінили їх в ході реакції; знайти окисник і відновник:



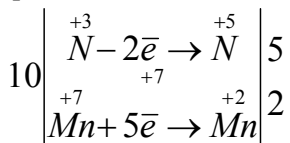
відновник окисник

3. Записати електронні рівняння окиснення-відновлення для кожного з елементів, які змінили ступені окиснення:



4. Визначити найменше спільне кратне для чисел електронів, відданих однією частинкою відновника і прийнятих

однією частинкою окисника. Найменше спільне кратне записують зліва, а множники, на які необхідно помножити електронні рівняння для досягнення електронного балансу, записують справа від рівнянь:

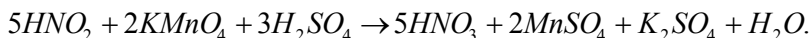


Знайдені множники і є коефіцієнтами в рівнянні реакції перед сполуками, що містять відповідні елементи. У випадках, коли в одній молекулі міститься більше одного атома елемента, що бере участь в обміні електронів, множник необхідно поділити на число атомів цього елемента в молекулярній формулі його сполуки:



5. Зрівняти число атомів інших елементів в правій і лівій частинах рівняння (окрім *H* і *O*).

В правій частині рівняння є три залишки сульфатної кислоти, отже, в реакції бере участь три молекули сульфатної кислоти



6. Зрівняти число атомів Гідрогену і Оксигену. Тоді молекулярне рівняння буде мати вигляд:

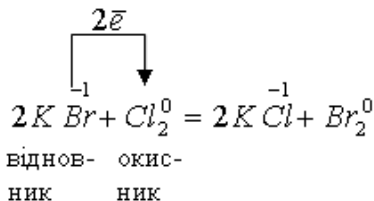


Класифікація окисно-відновних реакцій

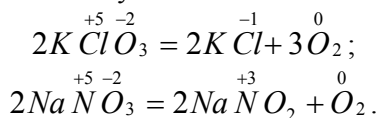
Окисно-відновні реакції поділяються на три типи:

- 1) міжмолекулярне окиснення-відновлення;
- 2) внутрішньомолекулярне окиснення-відновлення;
- 3) диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення).

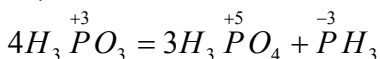
До першого типу належать реакції, при перебігу яких електрони переходять від структурних одиниць одних речовин до структурних одиниць інших, тобто окисник і відновник представлені різними речовинами:



До другого типу належать реакції, які відбуваються із зміною ступенів окиснення різних атомів в одній молекулі. В цьому випадку атом, який має вищий ступінь окиснення, окиснює атом з нижчим ступенем окиснення:



В реакціях третього типу вихідна речовина виявляє функції як окисника, так і відновника:



Фосфітна кислота (ступінь окиснення Фосфору +3) виступає одночасно окисником (Фосфор відновлюється до ступеня окиснення -3 в сполуці PH_3) і відновником (Фосфор окиснюється до ступеня окиснення +5 в фосфатній кислоті H_3PO_4).

Реакції такого типу можливі, якщо відповідний елемент знаходиться в вихідній сполуці в проміжному ступені окиснення. В розглянутому прикладі ступінь окиснення Фосфору у вихідній сполуці (+3) має проміжне значення між можливим максимальним (+5) і мінімальним (-3) ступенями окиснення цього елемента.

Еквівалент і молярна маса еквівалента окисника і відновника

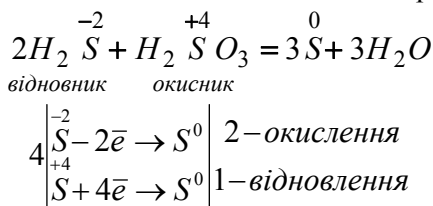
В окисно-відновних реакціях **еквівалент речовини** – це та умовна частинка (частка структурної одиниці – ФО), яка приймає (окисник) або віддає (відновник) один електрон. Так, в кислому середовищі йон MnO_4^- приймає 5 електронів, тому $f_{ЕКВ}$

для $KMnO_4$ дорівнює $\frac{1}{5}$, а еквівалент калій перманганату – $\frac{1}{5}KMnO_4$.

Молярна маса еквівалента окисника дорівнює молярній масі окисника, поділеній на число приєднаних однією ФО речовини електронів.

Молярна маса еквівалента відновника дорівнює молярній масі відновника, поділеній на число відданих однією ФО речовини електронів.

Визначимо еквіваленти і молярні маси еквівалентів окисника і відновника в такій окисно-відновній реакції:



Йон S^{2-} віддає 2 електрони, тому f_{EKB} для H_2S дорівнює $\frac{1}{2}$,

а еквівалент $-\frac{1}{2}H_2S$. Йон SO_3^{2-} приймає 4 електрони, тому f_{EKB}

для H_2SO_3 дорівнює $\frac{1}{4}$, а еквівалент $-\frac{1}{4}H_2SO_3$.

Молярна маса еквівалента відновника H_2S :

$$M\left(\frac{1}{2}H_2S\right) = \frac{1}{2}M(H_2S).$$

Молярна маса еквівалента окисника H_2SO_3 :

$$M\left(\frac{1}{4}H_2SO_3\right) = \frac{1}{4}M(H_2SO_3).$$

Явища окиснення-відновлення лежать в основі процесів дихання та горіння, добування металів з руд, корозії металів, а також електрохімічних процесів, широко використовуються в

аналітичній хімії. До ОВР належать геохімічні процеси, фотосинтез та інші процеси обміну речовин в живих організмах.

Запитання для самоконтролю

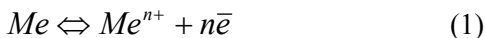
1. Ступінь окиснення хімічних елементів.
2. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.
3. Типи окисно-відновних реакцій.
4. Визначення молярних мас еквівалентів окисника і відновника.
5. Застосування окисно-відновних реакцій в технології очищення природних і стічних вод для вилучення металів з руд.

ТЕМА 10. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

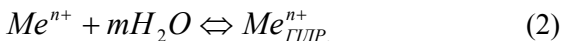
Електрохімія – це галузь хімії, яка охоплює хімічні процеси, що супроводжуються виникненням електричного струму або які спричинені дією електричного струму.

Розглянемо процеси, які відбуваються при зануренні металу – провідника першого роду – в розчин електроліта. Такий провідник 1-го роду, занурений в розчин електроліта в умовах проходження через нього струму, називають **електродом**. На межі електрод – розчин електроліта виникає стрибок електричного потенціалу, який називають **електродним потенціалом**. Це пояснюється таким чином.

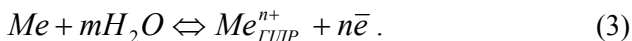
В металі встановлюється рухлива рівновага:



Перехід йонів металу в розчин виражається рівнянням:



Можна об'єднати рівняння (1) і (2):



Цей процес супроводжується втратою електронів, тобто – це окиснення. Зворотний процес – відновлення (рис. 27).

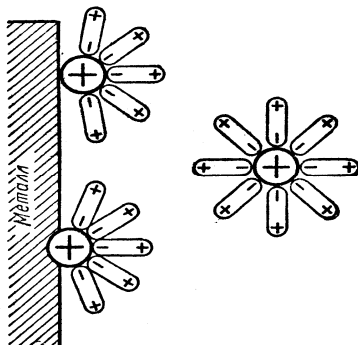


Рис. 27. Схема взаємодії йонів поверхневого шару металу з молекулами води

Стан рівноваги (3) залежить від активності металу і від концентрації його йонів в розчині. Якщо ця концентрація менша за рівноважну, то при зануренні металу в розчин рівновага зсувається вправо – йони металу переходять в розчин, а електрони залишаються на поверхні металу. Саме тому метал набуває від'ємного заряду відносно розчину. Чим більше йонів переходить в розчин, тим більшим стає від'ємний заряд металу. Накопичення йонів металу в розчині починає гальмувати розчинення металу. Внаслідок цього встановлюється рухлива рівновага.

Внесення в розчин однойменних йонів зсуває рівновагу (3) вліво, доки не встановиться новий стан рівноваги. Гідратовані йони металу концентруються біля поверхні електрода. В результаті цього утворюється **подвійний електричний шар**.

Для неактивних металів рівноважна концентрація йонів дуже мала. Якщо занурити неактивний метал в розчин солі з концентрацією однойменних йонів більше тої, що відповідає рівновазі, то частина катіонів з розчину перейде на електрод.

Поверхня електрода набуває додатнього заряду, а розчин – від'ємного (рис. 28).

Електродний потенціал металу залежить від природи металу, концентрації, або точніше, від активності його йонів і температури.

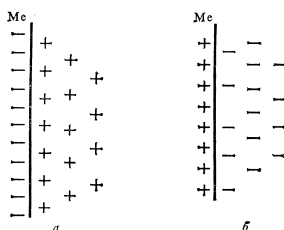


Рис. 28. Подвійний електричний шар на межі поділу метал-розчин: *a* – активний метал; *б* – малоактивний метал

Ця залежність виражається **формулою Нернста**:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}], \quad (4)$$

де $[Me^{n+}]$ – концентрація йонів металу, моль/л; $\varphi^0_{Me^{n+}/Me}$ – електродний потенціал при $[Me^{n+}] = 1$ моль/л; R – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/(мольК); T – температура, К; n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі; F – стала Фарадея - 96494 Кл/моль.

Підставимо в формулу (4) числові значення R і F і замінимо натуральний логарифм десятковим, помноживши на 2,3, тоді одержимо для температури 25°C:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]. \quad (5)$$

Електродний потенціал є сталою величиною при певній температурі, якщо платівка металу занурена в розчин його солі з концентрацією (або активністю) йонів металу, що дорівнює одиниці ($[Me^{n+}] = 1$ або $a_i = 1$). Такий потенціал називають **стандартним електродним потенціалом**. Якщо $[Me^{n+}] = 1$, з рівняння (5) одержимо: $\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me}$.

Хімічні джерела електричної енергії

В окисно-відновних реакціях електрони безпосередньо переходять від відновника до окисника. Однак, якщо процеси

окиснення і відновлення просторово розділити, а електрони направити по металічному провіднику, то така система буде являти собою **гальванічний елемент**.

Отже, **гальванічними елементами** називають пристрої, в яких хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в електричну.

Гальванічний елемент складається з двох електродів, занурених в розчини електролітів. На межі кожного електрода з розчином електроліта існує електродний потенціал. Потенціали електродів неоднакові, саме тому при з'єднанні їх провідником по ньому протікає електричний струм. Розглянемо мідно-цинковий гальванічний елемент або елемент Даніеля-Якобі (рис. 29).

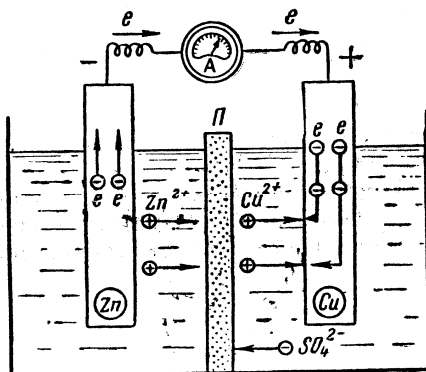
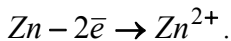


Рис. 29. Схема роботи мідно-цинкового гальванічного елемента

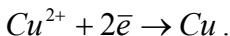
Платівки з міді та цинку з'єднані провідником і занурені в розчини відповідних солей: купрум(II) сульфату і цинк сульфату. Півелементи знаходяться в одній посудині або розділені пористою перегородкою.

На цинковому електроді, зануреному в розчин солі $ZnSO_4$, відбувається окиснення Цинку:



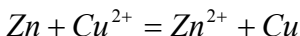
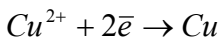
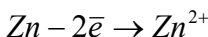
Електрони по зовнішньому колу рухаються від цинку до міді.

На мідному електроді, зануреному в розчин $CuSO_4$, відбувається відновлення йонів Cu^{2+} в атоми, які осаджуються на електроді:

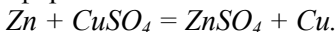


Одночасно частина йонів SO_4^{2-} переходить з посудини з $CuSO_4$ через пористу перетинку в посудину з розчином $ZnSO_4$. В результаті рідина біля обох електродів залишається електронейтральною.

Сумарне рівняння процесу одержимо, додавши обидва рівняння:



або в молекулярній формі:



Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом**, а електрод, на якому відбувається процес відновлення, – **катодом**.

Гальванічні елементи можна зображати схемами, наприклад, елемент Даніеля-Якобі можна зобразити так:



де одна вертикальна лінія означає межу між електродом і розчином, дві вертикальні лінії – межу між розчинами, в дужках – знаки полюсів.

Якщо концентрації йонів металів в розчинах солей стандартні, тобто дорівнюють 1 моль/л, то електрорушійна сила гальванічного елемента обчислюється за формулою:

$$E = \varphi^0_{\text{окисника}} - \varphi^0_{\text{відновника}},$$

де E – е.р.с. гальванічного елемента; $\varphi^0_{\text{окисника}}$ і $\varphi^0_{\text{відновника}}$ – стандартні електродні потенціали металів – окисника і відновника.

Якщо умови нестандартні, то спочатку за формулою Нернста обчислюють електродні потенціали металів за

заданими концентраціями солей, а потім знаходять їх різницю, віднімаючи від потенціалу окисника потенціал відновника.

Обчислимо е.р.с. мідно-цинкового гальванічного елемента за стандартних умов. Знаходимо в таблиці 6 стандартні електродні потенціали цинку і міді:

$$\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763B, \quad \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337B.$$

$$\text{Тоді } E = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,337 - (-0,763) = 1,1B.$$

Таблиця 6

Ряд стандартних електродних потенціалів металів

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал φ^0 при 25° С, В	Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал φ^0 при 25° С, В
$Li^+ + e = Li$	-3,045	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$Rb^+ + e = Rb$	-2,925	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250
$K^+ + e = K$	-2,924	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
$Cs^+ + e = Cs$	-2,923	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,037
$Na^+ + e = Na$	-2,714	$2H^+ + 2e = H_2$	0
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,215
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,663	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,337
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,630	$Cu^+ + e = Cu$	0,520
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,179	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,789
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,913	$Ag^+ + e = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,850
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,188
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,498
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403	$Au^+ + e = Au$	1,692

Якщо в тому ж мідно-цинковому гальванічному елементі $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/л, а $[Zn^{2+}] = 0,1$ моль/л, то потенціали мідного і цинкового електродів, обчислені за формулою Нернста, відповідно дорівнюють:

$$\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,337 - 0,059 = 0,278B.$$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -1,058 \text{ В}.$$

$$\text{Звідки } E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,278 - (-1,058) = 1,336 \text{ В}.$$

Гальванічний елемент може бути складений не тільки з різних, але й з однакових електродів, занурених в розчини одного і того ж електроліту, які розрізняються тільки концентрацією (концентраційні гальванічні елементи). Е.р.с. такого елемента також дорівнює різниці потенціалів його електродів, причому від більшого за алгебраїчною величиною віднімають менший.

Вимірювання електродних потенціалів металів

Безпосередньо виміряти потенціал окремого електрода неможливо, його вимірюють відносно величини потенціалу іншого електрода.

Для цього необхідно потенціал будь-якого електродного процесу прийняти за нуль. Як еталон був прийнятий електродний процес $2H^+ + 2e^- = H_2$, який відбувається на водневому електроді (рис. 30).

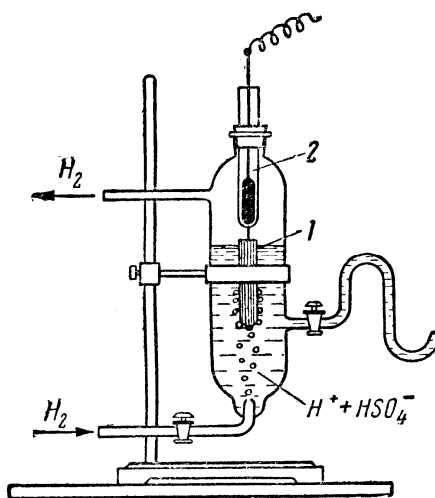


Рис. 30. Стандартний водневий електрод

Водневий електрод – це платинова платівка, електролітично покрита губчастою платиною і занурена в розчин сульфатної кислоти з концентрацією йонів гідрогену 1 моль/л, через який пропускається водень під тиском 101325 Па.

Водень добре розчиняється у платині. При цьому молекули водню розпадаються на атоми (платина виступає як каталізатор), які адсорбуються на поверхні платівки. На поверхні стикання платини з розчином кислоти може відбуватись окиснення атомів або відновлення йонів гідрогену. Платина при цьому відіграє роль губки, просоченої атомарним воднем.

Для визначення потенціалу того чи іншого процесу необхідно скласти гальванічний елемент з досліджуваного і стандартного водневого електрода і виміряти його е.р.с. (рис. 31).

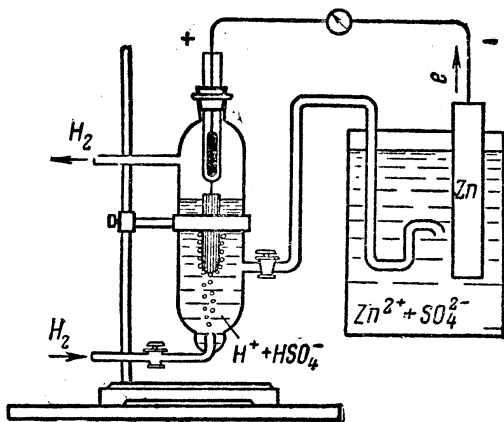


Рис. 31. Прилад для вимірювання електродного потенціалу металу

Оскільки потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю, то виміряна е.р.с. і буде потенціалом певного електродного процесу:

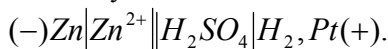
$$E = \left| \varphi_{2H^+ / H_2}^0 - \varphi_X \right|, \quad (6)$$

де φ_{2H^+/H_2}^0 – потенціал стандартного водневого електрода, φ_X – потенціал досліджуваного електрода. Розв’язуючи рівняння (6) відносно φ_X , одержимо:

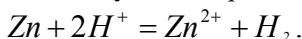
$$\text{якщо } \varphi_{2H^+/H_2}^0 > \varphi_X, \text{ то } \varphi_X = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - E;$$

$$\text{якщо } \varphi_{2H^+/H_2}^0 < \varphi_X, \text{ то } \varphi_X = E - \varphi_{2H^+/H_2}^0.$$

Якщо за досліджуваній електрод взяти цинк, занурений в розчин його солі з концентрацією йонів 1 моль/л, а за електрод порівняння – стандартний водневий електрод, то схема гальванічного елемента буде мати вид:



В такому елементі відбувається реакція:

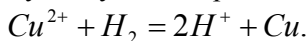


Електрони в зовнішньому колі рухаються від цинкового до водневого електрода. Стандартний електродний потенціал цинкового електрода дорівнює $-0,763$ В.

Для мідного електрода в сполученні з стандартним водневим електродом за тих самих умов одержимо гальванічний елемент:



В цьому випадку відбувається реакція:



Електрони в зовнішньому колі рухаються від водневого електрода до мідного. Його стандартний електродний потенціал дорівнює $+0,337$ В.

Отже, стандартні потенціали металів, що посиляють електрони до водневого електрода, мають знак $(-)$, а ті, що приймають електрони від водневого електрода, знак $(+)$.

Ряд стандартних електродних потенціалів металів

Всі електродні процеси, які виражаються рівнянням $Me^{n+} + n\bar{e} \Leftrightarrow Me$, прийнято розміщувати за величиною їхніх

стандартних потенціалів в ряд, який називають **рядом стандартних електродних потенціалів** (рядом напруг, табл. 6).

Цей ряд характеризує окисно-відновну здатність електрохімічної системи «метал – йон металу» за певних умов: наведені в ньому величини відносяться до водного розчину з температурою 25°C і концентрацією йонів металу 1 моль/л. В цей ряд завжди розміщують і водень, що дає змогу бачити, які метали витісняють водень з кислот.

Йони металів – окисники, а метали у вигляді простих речовин – відновники. Чим більша алгебраїчна величина стандартного електродного потенціалу металу, тим сильнішим окисником в водному розчині є його йони; чим менша алгебраїчна величина потенціалу, тим сильніше виражені відновні властивості простої речовини-металу.

Потенціал електродного процесу $2H^+ + 2e^- = H_2$ в нейтральному середовищі дорівнює

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[H^+] = 0 + \frac{0,059}{1} (-7) = -0,41B,$$
$$([H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}).$$

Активні метали початку ряду (до *Mg*) витісняють водень з води, *Mg* – тільки з гарячої. Метали між *Mg* і *Cd* не витісняють водень з води, хоча теоретично мають витісняти. На поверхні цих металів утворюються оксидні плівки.

Метали між *Mg* і воднем витісняють водень з розчинів кислот. При цьому на поверхні деяких металів утворюються захисні плівки.

Метали можуть витісняти один одного з розчинів солей.

Напрямок реакції визначається їх взаємним положенням в ряді стандартних електродних потенціалів. Завжди електрохімічна система з більш високим значенням електродного потенціалу виступає як окисник.

Активні метали витісняють водень не тільки з води, але й з будь-яких водних розчинів, тому взаємне витіснення металів з розчинів солей відбувається лише у випадку металів, розташованих після магнію.

Взаємне положення деяких металів в ряді стандартних електродних потенціалів і в періодичній системі не співпадають (*Li, Na, K, Zn і Cu*).

Причина полягає в тому, що в періодичній системі мірою хімічної активності є величина енергії йонізації вільних атомів; в ряді ж стандартних електродних потенціалів – робота перетворення металу, що знаходиться в твердому стані, в гідратований йон у водному розчині. Ця робота – сума трьох доданків: енергії атомізації – перетворення кристала в ізольовані атоми, енергії йонізації і енергії гідратації йонів, що утворились. Енергія атомізації характеризує міцність кристалічної ґратки. Енергія йонізації визначається розміщенням металу в періодичній системі. Енергія гідратації залежить від заряду йона і його радіусу. Поле поблизу маленьких йонів Літію сильніше, ніж поблизу великих йонів Калію, йони Li^+ будуть гідратуватися з виділенням більшої енергії, ніж йони K^+ . Чим менша сумарна затрата енергії, тим ближче до початку ряду розміщується метал. Так, для Літію вона виявилась меншою, ніж для Калію.

У випадку міді і цинку затрати енергії на йонізацію і виграш при гідратації близькі, але у міді міцніша кристалічна ґратка, тому цинк розташувався значно ближче до початку ряду.

В неводних розчинах розташування металів може змінюватись, тому що енергія сольватації металів при переході від одного розчинника до іншого змінюється по-різному.

Окисно-відновні потенціали і напрямок перебігу окисно-відновних реакцій

В розглянутих гальванічних елементах електродами були метали, які зазнавали зміни при роботі елементів. Але можна для виготовлення гальванічних елементів застосувати так звані окисно-відновні електроди (редокселектроди) – напівелементи, в яких окиснена і відновлена форми речовини знаходяться в розчині. Електродна реакція відбувається на інертному електроді (як правило, використовують платину). Прикладом окисно-відновних електродів можуть слугувати електроди: $Fe^3, Fe^{2+}/Pt$; $Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$; $MnO_4^-, Mn^{2+}/Pt$.

Тоді електродний процес, наприклад, для електрода Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt виражається рівнянням: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, в загальному вигляді для будь-якого окисно-відновного процесу: $Red \rightleftharpoons Ox + e^-$, де Ox – окиснена форма, Red – відновлена форма (скорочення латинських слів *Reductio*-відновлення і *Oxidatio*-окиснення).

Потенціал окисно-відновного електрода виразиться рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де φ^0 – стандартний окисно-відновний потенціал; $[Ox]$ – концентрація (активність) окисненої форми; $[Red]$ – концентрація (активність) відновленої форми; n – число електронів, приєднаних окисненою формою або втрачених відновленою формою.

Якщо $[Ox] = [Red] = 1$ моль/л, то $\varphi = \varphi^0$ – за стандартних умов.

Величини окисно-відновних потенціалів вимірюють по відношенню до стандартного водневого електрода. Окисно-відновні потенціали називають іноді редоксіпотенціалами.

Всі електродні процеси розміщують в ряд за величиною їхніх стандартних потенціалів (див. додаток табл. А.3). Розміщення тієї чи іншої електрохімічної системи у цьому ряду характеризує її окисно-відновну здатність. Під електрохімічною системою розуміють сукупність усіх речовин-учасників певного електродного процесу.

Багато окисно-відновних реакцій відбувається за участю йонів гідрогену. Для таких реакцій редоксіпотенціал залежить також від концентрації (активності) йонів H^+ :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]},$$

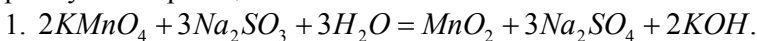
де $[H^+]$ – концентрація (активність) йонів гідрогену; m – коефіцієнт при йоні гідрогену в рівнянні реакції.

Ряд стандартних електродних потенціалів дає змогу розв'язати питання про напрямок самовільного перебігу окисно-відновних реакцій.

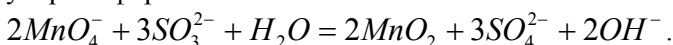
Реакція відбувається самовільно в прямому напрямку, якщо її електрорушійна сила E^0 додатна: $E^0 = \varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0 > 0$, тобто електрохімічна система з більшою алгебраїчною величиною електродного потенціалу виступає як окисник, а система з меншою алгебраїчною величиною – як відновник.

Порівнюючи електродні потенціали відповідних систем, можна визначити напрямок, в якому буде відбуватись окисно-відновна реакція.

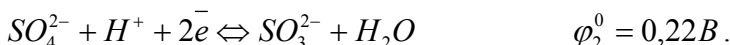
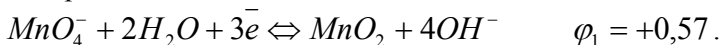
Наприклад, необхідно визначити напрямок самовільного перебігу таких реакцій:



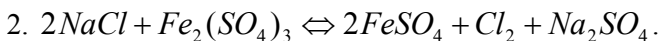
Розв'язок. Запишемо рівняння реакції в йонно-молекулярній формі:



В таблиці А.3 (див. додаток) знайдемо стандартні електродні потенціали електрохімічних систем, що беруть участь в реакції:

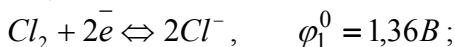


Оскільки $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, то окисником буде йон MnO_4^- , а відновником – йон SO_3^{2-} . Реакція відбувається самовільно зліва направо.



Розв'язок. Запишемо рівняння реакції в йонно-молекулярній формі: $2Cl^- + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Cl_2$.

Знайдемо стандартні електродні потенціали електрохімічних систем, що беруть участь в реакції (див. додаток, табл. А.3):





Оскільки $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, то окисником буде слугувати хлор, а відновником – йон Fe^{2+} . Реакція відбувається справа наліво.

Щоб визначити ступінь перебігу тої чи іншої реакції в певному напрямку визначають константу рівноваги окисно-відновної реакції за формулою:

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,059},$$

де K – константа рівноваги, E^0 – стандартна електрорушійна сила ($\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0$), n – число приєднаних або відданих електронів.

Якщо різниця ($\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0$) досить велика, то реакція практично повністю доходить до кінця; якщо ж $\varphi_{Ox}^0 < \varphi_{Red}^0$, то реакція відбувається в протилежному напрямку.

Якщо різниця ($\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0$) дуже мала, тоді K близька до одиниці і реакція не може дійти до кінця без зміни відповідних умов.

Висновок про напрямок перебігу окисно-відновних реакцій можна зробити також на основі рівняння: $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Якщо $\Delta G < 0$ (від'ємна величина велика), реакція самовільно відбувається тільки в прямому напрямку.

Якщо $\Delta G > 0$ (додатна величина велика), реакція самовільно відбувається тільки в зворотному напрямку.

Якщо $\Delta G = 0$, система знаходиться в стані рівноваги.

Для виконання розрахунків необхідно користуватись табличними величинами $\Delta H_{\text{УТВ.298}}^0$, S_{298}^0 , $\Delta G_{\text{УТВ.298}}^0$ (див.додаток табл. А.1).

Енергія Гіббса ΔG зв'язана з E гальванічного елемента співвідношенням:

$$-\Delta G = nFE,$$

де n – заряд йона; F – стала Фарадея ($F = 96494$ Кл).

В стандартних умовах:

$$-\Delta G_{298}^0 = nFE^0.$$

$$\text{Тоді } E^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{nF}.$$

Такі електрохімічні та термодинамічні розрахунки дуже корисні і необхідні при створенні оптимальних технологічних видобутках корисних копалин.

Електроліз

Електроліз – це окисно-відновний процес, який відбувається при пропусканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту. При цьому електрична енергія перетворюється в хімічну.

Електрод, на якому відбувається реакція відновлення, називається **катодом**. Він підключений до від'ємного полюсу зовнішнього джерела струму.

Електрод, на якому відбувається реакція окиснення, називається **анодом**. Він підключений до додатного полюсу джерела струму.

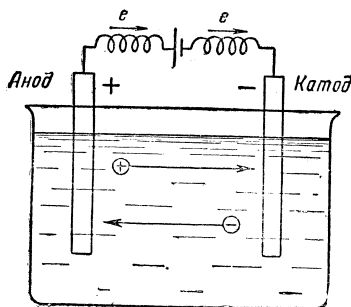
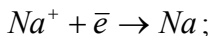


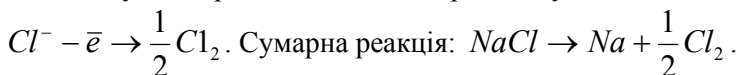
Рис. 32. Схема електролізу

Розглянемо, які реакції відбуваються при електролізі розплаву натрій хлориду (рис. 32). В розпаві натрій хлориду є йони Na^+ і йони Cl^- . Якщо занурити в розплавлену сіль два графітових електроди і підключити їх до полюсів зовнішнього джерела струму, то в електроліті почнеться напрямлений рух іонів і на електродах будуть відбуватись такі реакції:

а) відновлення йонів Na^+ до металічного натрію на від'ємному електроді, тобто електроді, на який надходять електрони від зовнішнього джерела струму:

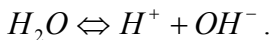


б) окиснення йонів Cl^- до газоподібного хлору на додатному електроді, з якого електрони йдуть в зовнішнє коло:



В розглянутому прикладі в електроліті був один вид катіонів і один вид аніонів, тому інших варіантів катодного і анодного процесів не було.

Але, якщо електролізу підлягають водні розчини солей, то, окрім катіонів і аніонів солі завжди є йони H^+ і OH^- , які утворюються при дисоціації води:



При наявності декількох видів йонів є можливим перебіг декількох електродних реакцій.

В зв'язку з тим, що на катоді відбувається реакція відновлення, тобто приєднання електронів окисником, то в першу чергу повинні відновлюватись найбільш сильні окисники.

Вже відомо, що чим менша алгебраїчна величина стандартного електродного потенціалу, тим слабшою є окисна здатність його йонів, тобто здатність приєднувати електрони, тому на катоді перш за все відновлюється окиснена форма тої електрохімічної системи, якій відповідає найбільше значення електродного потенціалу.

Стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю при концентрації йонів H^+ , що дорівнює 1 моль/л, тобто при $pH = 0$. Із збільшенням pH потенціал водневого електрода стає від'ємним, а при $pH = 7$ ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) він дорівнює:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = 0 + 0,059(-7) = -0,41B.$$

Отже, при пропусканні електричного струму через водні розчини солей металів, стандартні електродні потенціали яких

менші за $-0,41\text{В}$, теоретично на катоді мають відновлюватись не йони металів, а йони H^+ з H_2O .

Однак молекули води відновлюються тільки при електролізі водних розчинів солей найбільш активних металів, розташованих в ряді стандартних електродних потенціалів до алюмінію включно. Пояснюється це явищем **перенапруги** – для відновлення води необхідно прикласти надлишкову електрорушійну силу. В результаті цього досягається значення потенціалу, при якому може відбуватись електроліз солі металу, електродний потенціал якого менший за $-0,41\text{ В}$.

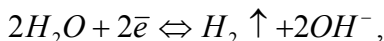
Процеси, які відбуваються на аноді, залежать як від електроліту, так і від речовини, з якої виготовлений анод.

Розрізняють два види анодів – розчинні і нерозчинні (інертні). Нерозчинні аноди виготовляють з золота, платини або графіту. На поверхні таких анодів відбувається окиснення кислотних залишків або молекул води.

При значній концентрації електроліту легко окиснюються йони безоксигенових кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . Аніони оксигеновмісних кислот або не здатні окиснюватись, або окиснюються при дуже високих потенціалах. В цьому випадку на аноді окиснюються молекули води.

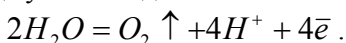
Розглянемо декілька типових випадків електролізу водних розчинів солей.

Електроліз розчину Na_2SO_4 з інертним анодом.
Стандартний електродний потенціал системи $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}(-2,71\text{В})$ більш негативний, ніж потенціал водневого електрода в нейтральному водному середовищі ($-0,41\text{В}$). Тому на катоді буде відбуватись електрохімічне відновлення води з виділенням водню:

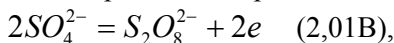


а йони Na^+ , які підійшли до катоду, будуть накопичуватись в катодному просторі і там утвориться натрій гідроксид.

На аноді буде відбуватись електрохімічне окиснення води, яке супроводжується виділенням кисню:

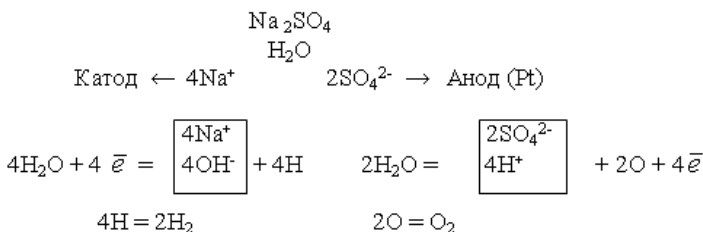


Оскільки електродний потенціал цієї системи (1,23В) значно нижчий за стандартний електродний потенціал системи:

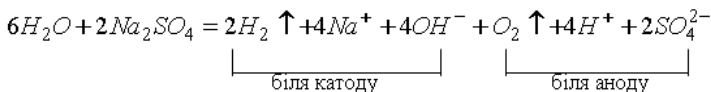


йони SO_4^{2-} будуть накопичуватись в анодному просторі і там утвориться сульфатна кислота.

Схема електролізу розчину натрій сульфату:



Сумарне рівняння цього процесу можна записати в такій формі:



Електроліз розчину $CuCl_2$ з інертним анодом. Мідь у ряді стандартних електродних потенціалів розміщена після водню. Тому біля катода буде відбуватись розрядження йонів Cu^{2+} і виділення металічної міді. Біля анода будуть розряджатись йони Cl^- .

Схема електролізу розчину купрум(II) хлориду:



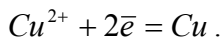
Сумарне рівняння: $CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$.

У випадку активного (розчинного) анода число конкуруючих окисних процесів зростає до трьох: електрохімічне окиснення води з виділенням кисню, окиснення аніона і електрохімічне окиснення металу анода (**анодне розчинення металу**). З цих можливих процесів буде відбуватись той, який енергетично найвигодніший. Якщо

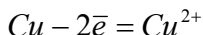
алгебраїчна величина електродного потенціалу металу анода менша, ніж алгебраїчна величина потенціалів інших електрохімічних систем, то спостерігається анодне розчинення металу. В інших випадках відбувається виділення кисню або окиснення аніона.

Розглянемо електроліз розчину CuSO_4 з анодом з міді.

На катоді можуть відновлюватись йони Cu^{2+} і йони H^+ з води. Однак Cu^{2+} відновлюється легше, ніж H^+ , тому що стандартний електродний потенціал міді більший, ніж стандартний електродний потенціал водню. На катоді буде відбуватись процес:

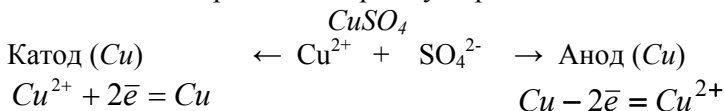


На аноді буде окиснюватись мідь, тому що алгебраїчна величина її електродного потенціалу менша, ніж алгебраїчну величину потенціалів інших конкуруючих електрохімічних систем:



Отже, при електролізі розчину купрум(II) сульфату розчиняється анод і відбувається осадження міді на катоді.

Схематично процес електролізу виразиться так:



Таким способом одержують «рафіновану» мідь (до 99% Cu).

Застосування електролізу

Електроліз з розчинним анодом застосовують для захисту металічних виробів від корозії. Для цього на їх поверхню наноситься дуже тонкий шар іншого металу – хрому, срібла, золота, міді, нікелю тощо. Цю галузь електрохімії називають **гальваностегією**.

Інша галузь електрохімії – **гальванопластика**. Це одержання точних металічних копій з різних предметів. Для цього метал покривають шаром воску і одержують матрицю – негативне зображення предмета.

Поверхню матриці покривають графітом і приєднують до катода, анодом слугує метал, з якого потрібно одержати копію, наприклад, мідь. При електролізі мідний анод розчиняється, а на катоді осаджується мідь. Таким способом утворюється точна мідна копія.

Електроліз використовують для одержання багатьох металів з руд – лужних, лужноземельних, алюмінію тощо, також для очищення деяких металів від домішок.

Закони електролізу

Кількісно процес електролізу вперше вивчав з 30-х років XIX ст. англійський фізик Фарадей, який установив закони електролізу.

1. Маса речовини, що утворюється під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин.

2. Однакові кількості електрики утворюють під час електролізу різних хімічних сполук еквівалентні кількості речовин.

Математичний вираз обох законів електролізу:

$$m = \frac{M_E \cdot I \cdot t}{F},$$

де m – маса речовини, відновленої на катоді або окисненої на аноді, або маса речовини, яка підлягає електролізу; M_E – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; I – сила струму, А; t – час, с; F – стала Фарадея (96494 Кл/моль).

При обчисленні об'ємів газів, що утворюються при електролізі, можна представити рівняння, що виражає закони Фарадея, в іншій формі:

$$V = \frac{V_E \cdot I \cdot t}{F},$$

де V – об'єм газу, що виділився, л; V_E – молярний об'єм еквіваленту газу, л/моль-екв.

Корозія металів

Руйнування металів під впливом хімічної або електрохімічної дії зовнішнього середовища називають

корозією. Термін «корозія» походить від латинського слова «*corrodere*», що означає – руйнувати, роз’їдати.

Корозія приносить величезні збитки народному господарству. За підрахунками спеціалістів втрати металу в світовому масштабі складають приблизно 10-15% світового видобутку сталі.

Всі процеси, що відбуваються в природі, мають певну напрямленість: газ розширюється в пустоту; залізо, занурене в хлоридну кислоту, розчиняється, утворюючи сіль і виділяючи водень. Ці процеси відбуваються самовільно. Критерієм самовільного перебігу процесу в термодинаміці, як відомо, є ізобарно-ізотермічний потенціал ΔG . Умовою принципової можливості самовільного процесу є зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу, тобто $\Delta G < 0$. Для більшості сполук металів величини ΔG мають від’ємні значення, що свідчить про можливість самовільного перебігу реакції окиснення металу з утворенням відповідних сполук.

Отже, металічний стан для більшості технічних металів в атмосфері або інших середовищах є термодинамічно нестабільним. Це і визначає намагання більшості технічних металів до самовільного корозійного руйнування, тобто переходу з металічного стану в йонний.

Класифікація корозійних процесів. Типи корозійних руйнувань

Корозія металів за характером процесу може бути поділена на корозію **хімічну** і **електрохімічну**. При **хімічній корозії** електрони переходять з атома металу на частинку (атом, молекулу) – окисник, що входить до складу середовища. Приклади хімічної корозії – руйнування металів в рідинах – неелектролітах (діелектриках) і в сухих газах при високих температурах. В результаті такої корозії виходять з ладу деталі інженерних конструкцій (газові турбіни, сопла ракетних двигунів, арматура печей тощо).

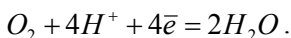
Процес руйнування металу при електрохімічній корозії супроводжується виникненням електричного струму. До **електрохімічної корозії** належить руйнування металів в

електролітах, головним чином в водних розчинах кислот, лугів і солей. До електрохімічної корозії належить також атмосферна корозія. Цей вид корозії пояснюється тим, що в водяних крапельках або в плівці вологи на металі відбувається розчинення газів повітря і присутніх в атмосфері різних домішок, отже, утворення електроліту. Так кородують металічні конструкції мостів, корпуси річкового і морського транспорту, хімічна апаратура тощо.

За зовнішнім виглядом корозійне руйнування металів буває дуже різним. Може відбуватись суцільна корозія, місцева корозія, точечна корозія, міжкристалітна, внутрішньо-кристалітна тощо.

Електрохімічна корозія

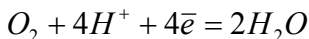
У воді, звичайно, міститься розчинений кисень (в 100 об'ємах води при 0° С міститься 5 об'ємів кисню), здатний до відновлення:



Окрім того, в воді присутні йони гідрогену, також здатні до відновлення: $2H^+ + 2e^- = H_2$.

Розчинений кисень і йони гідрогену – найважливіші окисники, що спричиняють електрохімічну корозію.

Розглянемо, які метали можуть бути окиснені розчиненим у воді киснем і які – йонами гідрогену. Потенціал електродного процесу в нейтральному середовищі



дорівнює: $\varphi = 1,228 - 0,059 pH = 1,228 - 0,059 \cdot 7 = 0,8V$.

Кисень може окиснити ті метали, потенціал яких менший, ніж 0,8 В. Вони розташовані до срібла.

Потенціал, що відповідає електродному процесу $2H^+ + 2e^- = H_2$, в нейтральному середовищі дорівнює (-0,41 В).

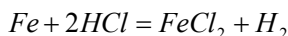
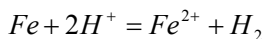
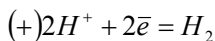
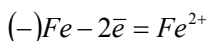
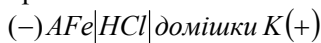
Йони гідрогену у воді можуть окиснити метали до *Cd*. Деякі метали мають оксидні плівки, тому число металів ще менше.

При виникненні корозії в електролітах (кислотах, лугах, сольових розчинах, морській воді) можуть бути два випадки:

а) включення іншого металу дуже мале.

Так при зануренні залізної або сталевної пластинки в хлоридну кислоту домішки по відношенню до металу будуть катодними ділянками, а сам метал – анодною ділянкою. Виникають гальванічні мікроелементи. Основний метал – залізо, яке окиснюється і переходить в розчин у вигляді йонів Fe^{2+} , утворюючи з хлорид-йонами середовища ферум(II) хлорид.

Йони гідрогену рухаються до катоду (домішки), де, приймаючи електрони, відновлюються. Цей процес можна представити такими рівняннями:



Поверхня металу насичується воднем в результаті адсорбції, і процес розчинення металу сповільнюється.

б) є контакт різних металів.

Наприклад, залізна пластина в контакті з мідною знаходиться в атмосфері повітря (рис. 33). Тоді при атмосферній корозії відбудуться такі процеси: руйнується активніший метал, який є анодом гальванічного елемента; на катоді утворюються йони OH^- , які з'єднуються з йонами Fe^{2+} , що перейшли в розчин, і утворюють ферум(II) гідроксид, який в присутності води і кисню повітря переходить в ферум(III) гідроксид. Останній частково відщеплює воду, і сполука, що утворилась, відповідає бурій іржі.

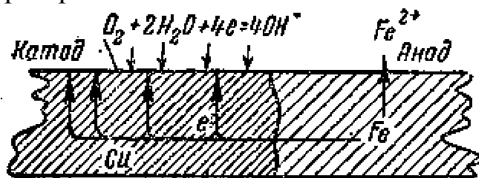
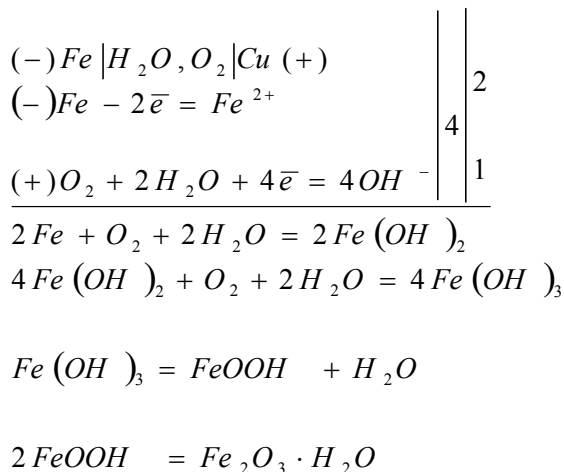


Рис. 33. Атмосферна корозія заліза в контакті з міддю



Англійський вчений Вернон вивчав вплив вологості повітря на перебіг корозії і прийшов до висновку, що при відносній вологості до 30% корозія металів практично не відбувається. При підвищенні вологості до 60-70% – корозія повільно посилюється. Максимум спостерігається при відносній вологості вище 70%, але при вологості 90% корозія незначно послаблюється.

Електрохімічна корозія може відбуватись в ґрунті, що призводить до руйнування трубопроводів, оболонки кабелів, деталей будівельних споруд. Метал стикається з вологою ґрунту, в який є розчинене повітря. Інтенсивність корозії в ґрунті залежить від присутності кислот та інших агресивно діючих речовин, а також від вологості ґрунту. В ґрунті з вологістю до 10% метали кородують незначно. Підвищення вологості посилює корозію. При дуже великій вологості корозія практично припиняється через те, що вода, заповнюючи пори ґрунту, перешкоджає доступу кисню.

Одним з різновидів електрохімічної корозії є корозія, що виникає при нерівномірній аерації, яка спостерігається, коли деталь або конструкція знаходиться в розчині або під краплею води, але доступ розчиненого кисню до різних ділянок неоднаковий. Утворюється особлива гальванопара (рис. 34). Та

ділянка металу, доступ кисню до якої мінімальний, виступає анодом (кородує сильніше), а ділянка з більшим доступом кисню – катодом.

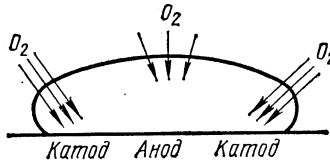


Рис. 34. Корозія заліза при нерівномірній аерації

Це пояснюється тим, що при відновленні кисню витрачаються йони гідрогену H^+ , і розчин підлужнюється. Залізо при підлужнюванні переходить в пасивний стан, і швидкість корозії зменшується.

Спостерігається також корозія «блукаючими» струмами. Джелером «блукаючих» струмів слугують трамваї, метро, електрозварювальні апарати тощо. В місці входу в підземно-металічну конструкцію струм не спричиняє руйнування, але при виході руйнує метал (рис. 35).

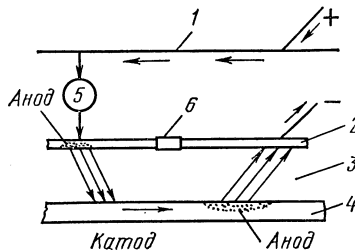


Рис. 35. Корозія під дією блукаючих струмів:
1 – провід; 2 – рейс; 3 – вологий ґрунт; 4 – труба;
5 – електродвигун трамваю; 6 – опір в стику рейс

Стійкість багатьох металів і сплавів по відношенню до дії навколишнього середовища зростає завдяки захисним властивостям продукту корозії – щільної оксидної плівки. Прикладом може слугувати алюміній.

Якщо плівка пухка, то вона посилює корозію. Наприклад, у випадку заліза.

Багато металів при обробці їх окисниками, наприклад HNO_3 , втрачають здатність кородувати (Al , Fe , Cr тощо).

Речовини, що сприяють виникненню захисної плівки, називаються **пасиваторами корозії**.

Деякі речовини сприяють руйнуванню захисної плівки. Вони називаються **активаторами корозії**. Приклад – йони хлору, розчинений кисень.

Корозія багатьох металів залежить від pH . Наприклад, корозія заліза посилюється із зменшенням pH ; корозія металів, які утворюють амфотерні гідроксида, наприклад цинку, алюмінію посилюється і пониженням, і з підвищенням pH .

Захист від корозії

Методи захисту металів від корозії дуже різноманітні. Найважливіші з них такі.

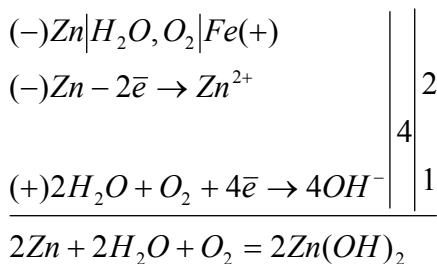
1. Застосування хімічно стійких сплавів. Найбільше застосування мають неіржавіючі сталі, до складу яких входить до 18% Cr і до 10% Ni .

2. Захист поверхні металів покриттями. Покриття бувають неметалічні і металічні. До неметалічних відносять покриття лаками, фарбами, емалями, фенолформальдегідними та іншими смолами.

Для металічних покриттів застосовують метали, які утворюють захисні плівки (Cr , Ni , Zn , Cd , Al , Sn тощо).

Розрізняють **анодне і катодне покриття**. Якщо потенціал покриття більш від'ємний, ніж основного металу, то воно називається **анодним**, а якщо потенціал покриття більш додатний – **катодним**. Наприклад, залізо покрите цинком – покриття анодне ($\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763B$, $\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440B$); залізо покрите оловом – катодне покриття ($\varphi^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,136B$ більший за $\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe}$).

Анодне покриття захищає метал, коли воно порушене. Якщо залізо покрите цинком, то при пошкодженні його в присутності вологи утворюється гальванічна пара, в якій цинк виступає анодом і буде руйнуватись:



Залізо захищене до того часу, поки не розчиниться весь цинк (рис. 36).

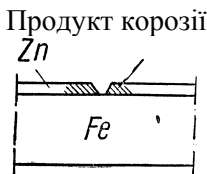


Рис. 36. Схема оцинкованого заліза

При пошкодженні катодного покриття руйнується основний метал. Наприклад, залізо покрите оловом (рис. 37). Відбуваються такі процеси:

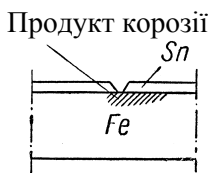
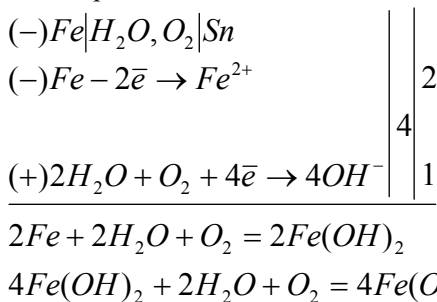


Рис. 37. Схема луженого заліза

3. Електрохімічні методи:

а) **Протекторний захист.** Застосовується в тих випадках, коли конструкція (трубопровід, корпус судна) знаходиться в середовищі електроліта (морська вода, ґрунтові води). Сутність його полягає в тому, що конструкцію з'єднують з протектором-металом, активнішим, ніж метал конструкції. В процесі корозії протектор слугує анодом і руйнується, тим самим захищаючи конструкцію. Як протектори найчастіше використовують магній, алюміній, цинк та їх сплави (рис. 38).

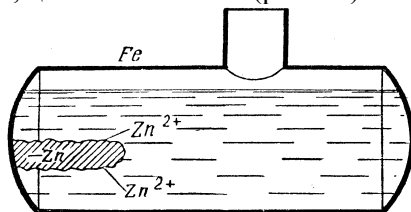


Рис. 38. Принцип протекторного захисту від корозії

б) **Катодний захист.** Підземну частину металічної конструкції приєднують до від'ємного полюсу джерела струму, і вона стає катодом. Як анод використовують кусок заліза, рейки тощо. Анод руйнується, а на катоді відновлюється окисник (рис. 39). Цей метод не може бути застосований в кислих ґрунтах, де окисником будуть йони гідрогену. Водень, який буде відновлюватись на катоді, спричиняє крихкість металу.

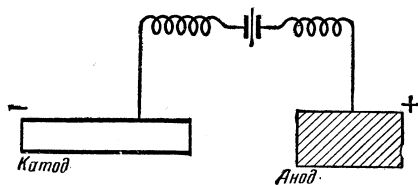


Рис. 39. Принцип катодного захисту від корозії

4. Застосування інгібіторів і пасиваторів. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і знижують швидкість корозії, а пасиватори реагують з поверхнею металу, утворюючи сольові або оксидні плівки. Як інгібітори застосовують органічні

речовини: аміни, аміди, сульфокислоти тощо; як пасиватори – хромати, дихромати, натрій фосфат тощо.

Запитання для самоконтролю

1. Поняття про електродні потенціали: механізм виникнення.
 2. Стандартний водневий електрод: механізм будови, використання.
 3. Хімічні джерела електричної енергії, їх види, будова.
 4. Хімічні джерела електричної енергії: види, прилади застосування.
 5. Електродні потенціали. Рівняння Нернста.
 6. Ряд стандартних електродних потенціалів.
 7. Електроліз розплавів та водних розчинів електролітів: коротка характеристика, приклади використання.
 8. Закони Фарадея. Застосування електролізу.
 9. Видобуток металів з руд електролізом.
 10. Очищення промислових вод гальванічних виробництв електролізом.
 11. Корозія металів: види корозії, коротка характеристика.
 12. Хімічна корозія та методи захисту від неї.
 13. Електрохімічна корозія та методи захисту від неї.
- Корозія в ґрунті.

11. ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

Вода як хімічна сполука. Будова молекули води

Молекула води складається з двох атомів Гідрогену і одного атома Оксигену. Для складу води характерний такий масовий вміст елементів: Гідрогену 11,11% і Оксигену 88,89%.

Молекула води має кутову будову. Ядра атомів Гідрогену розташовані по кутах основи трикутника, в вершині якого знаходиться ядро атома Оксигену.

Електронна формула Оксигену ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$. З шести електронів, які складають зовнішній електронний шар атома Оксигену, в молекулі води два неспарені електрони утворюють

два ковалентні зв'язки $O-H$, а чотири електрони утворюють дві неподілені електронні пари. Електрони, що утворюють зв'язки $O-H$, зміщені до більш електронегативного атома Оксигену, в результаті чого атоми Гідрогену набувають ефективні додатні заряди. Атом Оксигену в молекулі води знаходиться в стані sp^3 -гібридації. Тому валентний кут HOH , який дорівнює $104^\circ 27'$, $104^\circ 31'$, близький до тетраедричного – $109^\circ 27'$. Неподілені електронні пари, які знаходяться на гідбридних sp^3 -орбіталях, зміщені відносно ядра атома Оксигену і утворюють два негативних полюси.

Отже, електронна хмара молекули води має вигляд чотирьох пелюсток, напрямлених до вершин неправильного тетраедра.

Внаслідок того, що поблизу ядер атомів Гідрогену утворюється надлишок додатного заряду і молекула води має кутову будову, вона полярна. Полярні молекули характеризуються дипольним моментом μ . Для води $\mu = 6 \cdot 10^{-28}$ Кл \cdot м. Завдяки великому значенню дипольного моменту між молекулами води відбувається сильна взаємодія за рахунок утворення водневих зв'язків між атомом Оксигену однієї молекули води і атомом Гідрогену іншої.

Кожна молекула води може утворити 4 водневих зв'язки: два виникають при взаємодії неподілених електронних пар атома Оксигену з атомами Гідрогену сусідніх молекул води і два дають атоми Гідрогену, що взаємодіють з атомами Оксигену двох інших молекул води. Довжина водневого зв'язку $O...H$ змінюється в межах від 0,14 до 0,2 нм. Енергія його 17-33 кДж/моль.

Внутрішня будова та властивості води у вільному стані

Єдиної теорії, яка б пояснювала структуру рідкої води, не існує. В основі багатьох моделей рідка вода розглядається як кристалічна речовина (рідкі кристали). Вважають, що при плавленні льоду його ґратка частково руйнується і ці порожнини заповнюються молекулами води, що звільнились. Густина рідкої води в зв'язку з цим збільшується. При 0°C (273,15 K) рідка вода перетворюється у лід. Для води характерне

існування декількох поліморфних форм льоду. За звичайних умов стійким є лід, який має гексагональну структуру.

Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують, що в кристалі льоду, який має молекулярну кристалічну ґратку, кожна молекула води тетрадрично оточена чотирма молекулами, які утворюють з нею водневі зв'язки. Таке сполучення молекул води призводить до утворення порожнин у кристалічній ґратці льоду. Дана структура пояснює аномальну малу густину води в твердому стані.

Водяна пара складається головним чином з одиночних молекул води, але в ній зустрічаються і асоційовані молекули (ди- та тримери).

Фізичні властивості води

Чиста вода – це безбарвна (в тонкому шарі) або голубувато-зелена (в товстому шарі) прозора рідина, яка не має смаку та запаху.

Маса 1 мл очищеної річкової води прийнята за одиницю і називається грамом.

Температура замерзання чистої води приймається за 0° стоградусної термометричної шкали, температура кипіння при нормальному тиску відмічається значенням 100°.

Хімічно чиста вода має ряд властивостей, які відрізняють її від інших природних тіл. Ці особливі властивості відомі під назвою **аномальні властивості води**.

При нагріванні від 0° до 4° С об'єм води не збільшується, а зменшується, і максимальна густина її досягається не в точці замерзання (0° С), а при 4° С (точніше 3,98° С). Вода при замерзанні розширюється, а не стискається, як усі інші тіла, густина її зменшується. В твердому стані, внаслідок утворення тетрадричних комплексів з ажурною упаковкою, розташування молекул води менш щільне, ніж в рідкій фазі, тобто вони займають більший об'єм. При замерзанні води відбувається збільшення об'єму приблизно на 10%. При плавленні льоду частина комплексів руйнується. У воді поряд з ділянками, які мають структуру, аналогічну кристалічній ґратці льоду, з'являються одиночні молекули.

Порушення регулярної структури супроводжується підвищенням густини і зменшенням об'єму, тому що одиночні молекули води заповнюють порожнини, які збереглися в ділянках з льодоподібною структурою. З підвищенням температури діють два чинники: теплове розширення та порушення регулярної структури льоду.

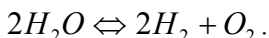
При 4° С ці два чинники однакові за абсолютною величиною, але протилежні за напрямленістю дії. При подальшому підвищенні температури дія другого чинника знижується, і густина води зменшується. Той факт, що лід легший за воду, має велике значення в природі. Поверхневий шар води у водоймах охолоджується до +4° С і як найважчий опускається на дно. В результаті цього замерзання води починається з поверхні, а не з дна.

Вода має найбільшу теплоту випаровування та теплоту плавлення.

Причина: міжмолекулярна взаємодія за рахунок водневих зв'язків. Вода має максимальну теплопровідність (4,18 Дж/(гК)) в порівнянні з іншими рідкими та твердими речовинами. Саме тому вода є регулятором температури на земній кулі. З усіх рідин, за винятком ртуті, вода має максимальний поверхневий натяг. Ця властивість води має велике значення для перебігу фізичних та біохімічних процесів. Вода має максимальну діелектричну сталу (81 при 18° С). Завдяки цьому у воді дисоціюють на йони речовини з йонною та полярною структурою. Вода є добрим розчинником, тому застосовується при підземному вилюговуванні.

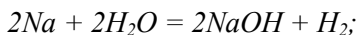
Хімічні властивості води

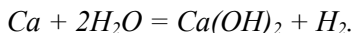
1. При температурі вище 1000° С водяна пара розкладається на водень та кисень:



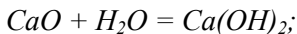
Навіть при $t^0 = 2000^\circ \text{C}$ ступінь термічної дисоціації лише 2%.

2. Лужні та лужноземельні метали взаємодіють з водою з виділенням водню:

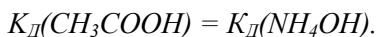
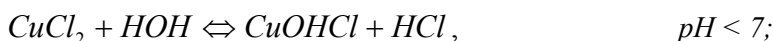
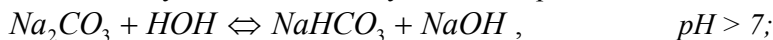




3. Реагує з оксидами металів та неметалів:



4. Реагує з солями – відбувається гідроліз:



5. Вода може сполучатись з деякими речовинами, які за звичайних умов знаходяться в газоподібному стані, утворюючи так звані гідрати газів. Наприклад, $Xe \cdot 6H_2O$, $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $C_2H_6 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$.

Вони утворюють кристали при температурах від $0^\circ C$ до $24^\circ C$ (звичайно при підвищеному тиску відповідного газу). Такі сполуки виникають в результаті заповнення молекулами газу («гостя») міжмолекулярних порожнин, які є в структурі води («господар»). Вони мають назву клатратів.

В клатратних сполуках між молекулами «гостя» і «господаря» утворюються лише слабкі міжмолекулярні зв'язки, тому клатрати – нетривкі сполуки, які можуть існувати при відносно низьких температурах.

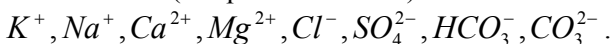
Клатрати використовують для розділення вуглеводнів та благородних газів. Утворення та руйнування клатратів газів (пропану та деяких інших) успішно використовується для знесолення води. Нагнітаючи в солону воду при підвищеному тиску відповідний газ, одержують льодоподібні кристали клатратів, солі залишаються в розчині. Масу кристалів відділяють від розчину і промивають. При підвищенні температури або зниженні тиску клатрати розкладаються, утворюючи прісну воду і вихідний газ, який знову використовують для одержання клатратів.

Хімічний склад природних вод

Хімічний склад природних вод є складним комплексом розчинних газів, різних мінеральних солей та органічних

сполук. У природних водах розчинені майже всі відомі на Землі хімічні елементи, з яких чітко визначено різними фізико-хімічними методами понад 80 елементів. Із збільшенням порядкового номеру в таблиці Д. Менделєєва спостерігається зменшення концентрації елементів у природних водах. Хімічний склад природних вод ділять на шість груп.

1. Основні йони (макрокомпоненти) –



2. Розчинені гази – кисень (O_2), азот (N_2), сірководень (H_2S), вуглекислий газ (CO_2) тощо.

3. Біогенні речовини – сполуки Нітрогену, Фосфору, Феруму і Силіцію.

4. Органічні речовини – різноманітні сполуки, які належать до органічних кислот, естерів, фенолів, гумусових речовин, нітрогеновмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) та багатьох інших.

5. Мікроелементи – всі метали за винятком основних йонів ($K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$), а також деякі інші компоненти, які містяться у водах в невеликих кількостях – <1 мг/л (наприклад, радіоактивні елементи).

6. Забруднюючі речовини (пестициди, нафтопродукти, гербіциди тощо).

Крім перерахованих компонентів, склад природної води має ще якісні характеристики: твердість, лужність, окисність, агресивність. Ці властивості обумовлені не одним, а сукупністю декількох компонентів складу води.

Твердість води

Катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} і важких металів обумовлюють твердість води. Але у зв'язку з тим, що в природних водах преvalюють йони Ca^{2+} і Mg^{2+} , загальна твердість води може бути охарактеризована сумою концентрацій йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} .

В нашій країні твердість виражають сумою ммоль-екв йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , які містяться в 1 л води. Один ммоль-екв/л відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л Ca^{2+} або 12,156 мг/л Mg^{2+} .

За величиною загальної твердості природні води за О.А. Алектіним поділяють на такі групи:

- 1) дуже м'яка ($<1,5$ ммоль-екв/л);
- 2) м'яка ($1,5-3,0$ ммоль-екв/л);
- 3) середньої твердості ($3,0-5,4$ ммоль-екв/л);
- 4) тверда ($5,4-10,7$ ммоль-екв/л);
- 5) дуже тверда ($> 10,7$ ммоль-екв/л).

Найбільш м'які води – це води атмосферних опадів, які мають твердість 70-100 мікромоль-екв/л. Твердість підземних вод визначається складом контактуючих з ними порід. Так, ґрунтові води Донбасу, які формуються під дією крейдяних та доломітових порід, є дуже твердими (18-20 ммольекв/л), а ґрунтові води південного берегу Криму дуже м'які, тому що вони омивають важкорозчинні гранітні породи.

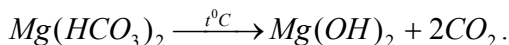
Твердість вод морів значно вища. Так, вода Чорного моря має загальну твердість 65,5 ммольекв/л. Середнє значення твердості світового океану 130,5 ммольекв/л.

Загальна твердість питної води за Держ.стандарт 2874-82 може бути не >7 ммольекв/л.

У воді йони Ca^{2+} і Mg^{2+} можуть бути зв'язані з різними аніонами (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- тощо).

Твердість, зумовлену наявністю кальцій і магній гідрокарбонатів, називають **карбонатною**, а твердість, зумовлену наявністю сульфатів та хлоридів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають **некарбонатною**.

При тривалому кип'ятінні води з карбонатною твердістю в ній з'являється осад:



Твердість, яка усувається при кип'ятінні, називають **тимчасовою твердістю**.

Треба розрізняти карбонатну і тимчасову твердість. При кип'ятінні у воді залишається деяка кількість йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} . Різниця між карбонатною і тимчасовою твердістю характеризує залишкову твердість води.

Твердість, яка залишається після кип'ятіння, називають **постійною**.

Присутність у воді значної кількості солей кальцію і магнію робить воду непридатною для господарсько-побутового водопостачання. Їх наявність спричиняє:

- непродуктивну витрату мила;
- зношення тканин при пранні;
- посилення корозії парових котлів:



- відкладання накипу на поверхні теплообмінних апаратів.

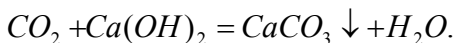
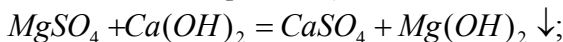
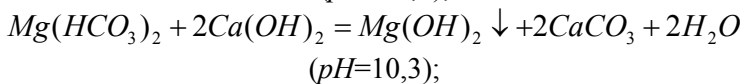
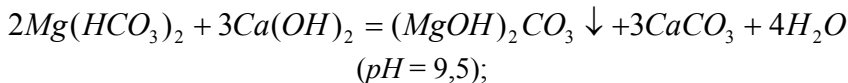
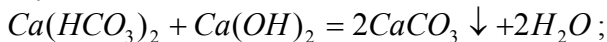
Видалення з води солей кальцію і магнію називають **водопом'якшенням**.

Для водопом'якшення застосовують методи осадження та йонного обміну.

Методи осадження поділяють на термічний і реагентний. При застосуванні термічного методу воду кип'ятять.

При застосуванні реагентного методу до води додають різні реагенти. Найчастіше це вапно і сода, розчинні фосфати.

Вапнування води:

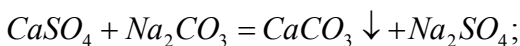
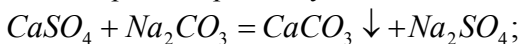


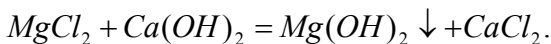
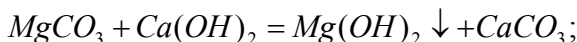
Вапнування застосовують, коли $T_{КАРБ.} > 1,5$ ммоль-екв/л.

Вапняно-содовий метод пом'якшення води.

Знижується і карбонатна і некарбонатна твердість.

Відбуваються реакції, розглянуті вище, а також:

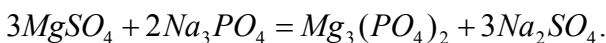
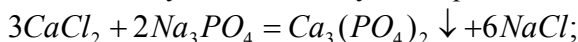




Фосфатний метод.

Як реагент використовують найчастіше $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

Реакції, які відбуваються, описуються рівняннями:



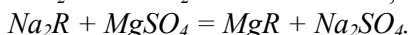
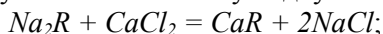
Ступінь фосфатного пом'якшення досягає 20-40 мікромоль-екв/л. Даний метод застосовують з метою підготовки води для парових котлів.

Метод йонного обміну.

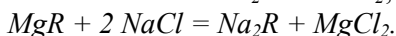
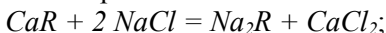
Природні, штучні і синтетичні матеріали, які можуть обмінювати йони, що входять до їх складу, на йони, які містяться в розчині, називаються **йонітами**.

Йоніти, які обмінюють катіони, називають **катіонітами**, а ті, що обмінюють аніони – **аніонітами**. Катіоніти за хімічною природою – полімерні кислоти або їх солі. Аніоніти – полімерні основи або їх солі. При обробці води застосовують найчастіше катіоніт універсальний КУ-2-8 – сульфований співполімер стирену з 8% дивінілбенzenом і аніоніт АН-22, який містить слабоосновні аміногрупи.

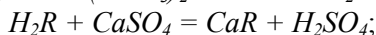
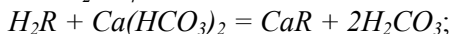
При застосуванні Na -катіоніту відбуваються такі реакції:

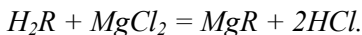


Для регенерації через відпрацьований катіоніт пропускають 5-10%-ний розчин $NaCl$:

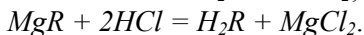
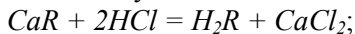


Для води з карбонатною твердістю <1 ммоль-екв/л застосовують пом'якшення з допомогою H -катіоніту. Потім воду нейтралізують натрій гідроксидом. Регенерують 5%-ним розчином HCl або H_2SO_4 .





Регенерація H -катионіту:



Для визначення твердості води, а також кількості реагенту для її пом'якшення користуються формулою:

$$T = \frac{m}{M_E \cdot V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де T – твердість води; m – маса речовини, що обумовлює твердість, або маса речовини для усунення твердості, г; M_E – молярна маса еквівалента речовини, що обумовлює твердість або застосовується для її усунення, г/моль; V_{H_2O} – об'єм води, л.

Запитання для самоконтролю

1. Будова та властивості води.
2. Природні води, їх склад та властивості. Методи очищення природних, промислових та стічних вод.
3. Демінералізація води.
4. Твердість природних вод: її походження, методи усунення.
5. Значення аномальних властивостей води в природі і техніці.
6. Хімічні властивості води.
7. Термічний та реагентний методи водопом'якшення.
8. Метод йонного обміну. Катіони, аніони. Регенерація йонітів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Буденкова Н. М., Вербецька К. Ю. Хімія : інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення. Рівне : НУВГП, 2006. 62 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. Л. : Химия, 1998. 702 с.
3. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л. : Химия, 1998. 270 с.
4. Хомченко Г. П. Хімія для вступників до вузів. К. : Вища школа, 2002. 423 с.
5. Манековська І. Є. Хімія : інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення. Рівне : НУВГП, 2006. 279 с.
6. Колоїдна хімія / М. О. Мchedlov-Петросян та ін. Харків : Фолю, 2005. 301 с.
7. Аналітична хімія / Н. К. Федущак та ін. Вінниця : Нова книга, 2012. 636 с.
8. Турчин П. Ф. Фізична та колоїдна хімія. Рівне : НУВГП, 2009. 269 с.
9. Манековська І. Є., Яцков М. В. Хімія, частина 1 (загальнотеоретична) : навч. посібник. Рівне : НУВГП, 2005. 187 с.
10. Манековська І. Є., Яцков М. В. Хімія, частина II (Хімія елементів) : навч. посібник. Рівне : НУВГП, 2008. 154 с.
11. Загальна хімія / В. В. Григор'єва та ін. К. : Хімія, 1991. 431 с.
12. Поліщук М. М., Яцков М. В. Збірник задач з хімії творчого характеру. Рівне : РДТУ, 2000. 31 с.
13. Боднарюк Ф. М. Хімія, частина I (загальнохімічна) : навч. посібн. Рівне : РДТУ, 1999. 112 с.
14. Боднарюк Ф. М. Загальна і неорганічна хімія. Частина I (загальнотеоретична) : навч. посібн. Рівне : НУВГП, 2006. 241 с.

15. Боднарюк Ф. М. Хімія : інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення. Рівне : НУВГП, 2007. 124 с.
16. Вдовенко О. П. Загальна хімія. Вінниця : Нова книга, 2005. 279 с.
17. Попель П. П. Складання рівнянь хімічних реакцій. К. : Рута, 2000. 123 с.
18. Неділько С. А., Попель П. П. Загальна і неорганічна хімія. К. : Либідь, 2001. 398 с.
19. Хімія : навч. посіб. / М. С. Слободяник та ін. К. : Либідь, 2003. 348 с.

Стандартні ентальпії утворення $\Delta H_{\text{УТВ.},298}^0$,
стандартні ентропії S_{298}^0 і стандартні енергії
Гіббса утворення $\Delta G_{\text{УТВ.},298}^0$ деяких речовин

Речовина	$\Delta H_{\text{УТВ.},298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta G_{\text{УТВ.},298}^0$, кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
С (графіт)	0	5,7	0
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₆ H ₆ (р)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ (р)	-277,6	160,7	-174,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
H ₂ (г)	0	130,5	0
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (р)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (г)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
N ₂ (г)	0	200,0	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,	98,4
O ₂ (г)	0	205,0	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2

Таблиця А.2

Константи дисоціації деяких слабких електролітів при 25° С

Електроліт	Рівняння дисоціації	К
Нітритна кислота	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Амоній гідроксид	$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Силікатна кислота	$H_2SiO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^-$ $HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$
Сульфітна кислота	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ $HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $6 \cdot 10^{-8}$
Сульфідна кислота	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Карбонатна кислота	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$ $5,61 \cdot 10^{-11}$
Ацетатна кислота	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

Таблиця А.3

Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем у водних розчинах при 25°С

Електродна реакція	φ^0 , В
$S + 2\bar{e} \Leftrightarrow S^{2-}$	- 0,51
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	+ 0,22
$\frac{1}{2}I_2(\kappa) + \bar{e} \Leftrightarrow I^-$	+ 0,536
$MnO_4^- + \bar{e} \Leftrightarrow MnO_4^{2-}$	+ 0,564
$MnO_4 + 4H^+ + 3\bar{e} \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+ 0,57
$Fe^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$2Hg^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+ 0,910
$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \Leftrightarrow NO + 2H_2O$	+ 0,96
$\frac{1}{2}Br_2(p) + \bar{e} \Leftrightarrow Br^-$	+ 1,065
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,36
$\frac{1}{2}Cl_2(\varrho) + \bar{e} \Leftrightarrow Cl^-$	+ 1,36
$IO_3^- + 6H^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+ 1,195
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \Leftrightarrow 2H_2O$	+ 1,229

продовження табл. А.3

$ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \Leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$	+ 1,44
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2H_2O$	+ 1,77
$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2,01
$\frac{1}{2}F_2 + \bar{e} \Leftrightarrow F^-$	+ 2,87

Навчальне видання

***Яцков Микола Васильович
Буденкова Надія Марківна
Мисіна Оксана Іванівна***

ОСНОВИ ХІМІЇ

Комп'ютерний набір і верстка

Т.Й. Данилюк

Технічний редактор

Г.Ф. Сімчук

Підписано до друку 15.03.2019 р. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Ум.-друк. арк. 10,6. Обл.-вид. арк. 11,1.
Тираж 150 прим. Зам. № 5431.

*Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*